

Struktureinstellung und magnetische Dehnung in polykristallinen magnetischen Ni-Mn-Ga – Formgedächtnislegierungen

Der Fakultät Maschinenwesen

der

Technischen Universität Dresden

zur

Erlangung des akademischen Grades

Doktoringenieur (Dr. Ing.)

vorgelegte Dissertation

Dipl.-Ing. Uwe Gaitzsch

geboren am 27.06.1979 in Dresden

Tag der Einreichung: 12.03.2008

Betreuer:

Dr. Stefan Roth, IFW Dresden

Prof. Dr. Ludwig Schultz, IFW Dresden, TU Dresden

Gutachter:

Prof. Dr. Ludwig Schultz, IFW Dresden, TU Dresden, Deutschland

Prof. Dr. Mehmet Acet, Universität Duisburg – Essen, Deutschland

Prof. Dr. Peter Müllner, Boise State University, Idaho, USA

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung.....	1
2	Grundlagen.....	4
	2.1 Martensitische Umwandlungen.....	4
	2.2 Magnetischer Formgedächtniseffekt.....	8
	2.3 Nickel – Mangan – Gallium.....	13
3	Experimentelles	18
	3.1 Probenherstellung.....	18
	3.2 Wärmebehandlung.....	20
	3.3 Probennahme für mechanisches Training.....	20
	3.4 Magnetische Untersuchungen.....	21
	3.5 Thermische Analyse.....	22
	3.6 Röntgendiffraktometrische Verfahren.....	23
	3.7 Magnetomechanische Charakterisierung.....	24
	3.8 Akustisch unterstützte Zwillingsgrenzenbewegung.....	26
	3.9 Dilatometrie.....	27
4	Ergebnisse.....	28
	4.1 Einstellung der Struktur	28
	4.1.1 Allgemeines.....	28
	4.1.2 Pulverproben.....	29
	4.1.3 Wiederherstellung der 7M – Struktur.....	31
	4.1.4. Einstellung anderer Strukturen.....	37
	4.2 Anisotropie der thermischen Ausdehnung.....	41
	4.3 Orientierung der texturierten Proben.....	43
	4.4 Mechanisches Training.....	46
	4.4.1. Magnetomechanisches Training an Einkristallen.....	46
	4.4.2 Mechanisches Training an polykristallinen 7M – Proben.....	50
	4.4.3 Mechanisches Training an polykristallinen 5M – Proben.....	54
	4.5 Mechanisches Verhalten der 5M – Proben.....	58
	4.6 Magnetische Dehnung.....	63
	4.7 Magnetisch induzierte mechanische Spannung.....	67
	4.8 Akustisch unterstützte Zwillingsgrenzenbewegung im Magnetfeld..	68

5	Zusammenfassung und Ausblick	71
	Literaturverzeichnis	
	Danksagung	

1 Einleitung

Verformung ohne mechanischen Kontakt ist schon lange ein Menschheitstraum. Erreicht werden kann dies bei Materialien, die ohne mechanische Krafteinwirkung von außen ihre Form verändern. Die für die Verformung notwendige Energie wird in diesen Legierungen durch Temperatur, elektrische oder magnetische Felder zugeführt. Die Verformungen beruhen auf elastischen Verzerrungen, Phasenumwandlungen oder Zwillingsgrenzenbewegung. Große Verformungen können durch die beiden letztgenannten Mechanismen erreicht werden. In Legierungen mit thermoelastischer martensitischer Phasenumwandlung ohne Volumenänderung können Formgedächtniseffekte beobachtet werden. Dazu zählen

- thermische Phasenumwandlung mit Dehnungseffekten (Ein-, Zweizegeeffekt),
- mechanisch induzierte Phasenumwandlung (Superelastizität).

Möglich wird dies, wenn bei der Phasenumwandlung und bei der Verformung die nächsten Nachbaratome die selben bleiben und nur eine geringe Scherung auftritt. In magnetischen Formgedächtnislegierungen (MSM alloys: magnetic shape memory) geht es um die Verbindung von magnetischen und mechanischen Eigenschaften. Die am häufigsten untersuchten Systeme basieren auf Heuslerstrukturen [Vas03]. Die bekannteste Legierung ist Ni-Mn-Ga, in der eine magnetisch induzierte Dehnung von 0,2 % durch Zwillingsgrenzenbewegung 1996 erstmals von K. Ullakko et al. nachgewiesen wurde [Ull96]. Die Dehnung konnte im Laufe der Jahre auf das kristallographische Maximum der Strukturen von 6 % [Mur00] bzw. 10 % [Mul04] erweitert werden. In den Arbeitsgruppen um Wassermann et al. und Planes et al. wurden vor allem Ni-Mn-X – Systeme (X = Al, In, Sn) untersucht, in denen folgende Effekte beobachtet wurden [Ace02, Kre05, Kre06]

- magnetisch induzierter Phasenübergang,
- magnetisch induzierte Zwillingsgrenzenbewegung.

Tabelle 1: Magnetisierungsprozesse und Verformungsmechanismen in magnetischen Formgedächtnislegierungen.

Magnetisierungsprozess	Verformungsmechanismus
Domänenwandbewegung	Scherbandbildung
Magnetisierungsrotation	Versetzungsbewegung
Phasenumwandlung	
Zwillingsgrenzenbewegung	

Zusätzlich wurde die Möglichkeit der mechanisch induzierten Magnetisierungsänderung beschrieben [Suo04, Mul03b]. Die besonderen Eigenschaften der magnetischen Formgedächtnislegierungen liegen demnach in der unmittelbaren Verknüpfung von magnetischen und mechanischen Eigenschaften und sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Sowohl die Phasenumwandlung, als auch die Zwillingsgrenzenbewegung ändern gleichzeitig den Magnetisierungszustand und die äußere Form des Materials. Der Schwerpunkt dieser Arbeit liegt in der Untersuchung der Zwillingsgrenzenbewegung, sowohl in der dafür nötigen Spannung, als auch in der dadurch erzielbaren Dehnung. Dabei soll durch geeignete Herstellung und als Folge eines Trainingsprozesses die Zwillingsgrenzenbewegung soweit erleichtert werden, dass sie als Folge eines Magnetisierungsprozesses stattfindet. Denn sind die Zwillingsgrenzen zu schwer beweglich, findet die Ummagnetisierung im Magnetfeld durch Drehung der Magnetisierung statt. Diese Drehung der Magnetisierung ist kein Verformungsmechanismus und kann daher die äußere Form des Werkstoffs nicht beeinflussen. Effekte der Magnetostraktion werden hier nicht berücksichtigt. Phasenumwandlungen durch ein äußeres Magnetfeld treten im hier untersuchten System erst bei sehr hohen äußeren magnetischen Feldern auf und werden hier ebenfalls nicht untersucht.

Die in den zitierten Arbeiten erreichten Ergebnisse wurden an Einkristallen erzielt. Das Ziel dieser Arbeit ist es, Ni-Mn-Ga polykristallin so herzustellen, dass Zwillingsgrenzenbewegung und damit makroskopische Dehnung durch ein äußeres Magnetfeld möglich ist. Dazu wird zunächst durch gerichtete Erstarrung ein texturierter Formkörper hergestellt, der dann durch Wärmebehandlung und thermomechanische Behandlung in einen Zustand überführt werden soll, in dem Zwillingsgrenzen durch

ein Magnetfeld bewegt werden können. Polykristalle sind besonders aus Sicht künftiger Anwendungen interessant, da sie preisgünstiger und schneller als Einkristalle herzustellen sind. Der größte Nachteil ist, dass Korngrenzen die Zwillingsgrenzbewegung erschweren oder sogar verhindern können. Außerdem ist ein Sprödbruch entlang der Korngrenzen zu vermeiden.

Die Veränderung des Gefüges während des Trainings, der Gießprozess und die Homogenisierungsglühung sind Gegenstand anderer Arbeiten und werden hier nicht detailliert beschrieben.

2 Grundlagen

2.1 Martensitische Umwandlungen

Martensitische Phasenumwandlungen treten in Systemen auf, deren Gitter eine Scherinstabilität hat. Diese Instabilität kann durch Absenkung der Temperatur oder durch den Einfluss äußerer Felder (magnetisch, elektrisch, mechanisch) entstehen. Ist die Kristallstruktur hoher Symmetrie instabil, kommt es zur martensitischen Reaktion. Diese ist eine diffusionslose Umwandlung zu einer Kristallstruktur niedrigerer Symmetrie. Diese Umwandlungen laufen meist von kubisch raumzentriert zu kubisch flächenzentriert oder tetragonal flächenzentriert ab und werden in Systemen wie Fe-C, Ni-Ti oder Cu-Zn-Al beobachtet. Es sind Umwandlungen erster Ordnung, die unabhängig von der Kühlrate beobachtet werden können. Eine reversible Umwandlung, die durch Temperatur und äußere Spannungen herbeigeführt werden kann, nennt man thermoelastische Umwandlung. Die Umwandlungstemperatur bzw. die nötigen Spannungen oder Felder, die die Umwandlung herbeiführen, sind stark von der Zusammensetzung abhängig [Wut00, Kho04].

Aus dem System Eisen – Kohlenstoff stammen die Begriffe Austenit und Martensit für die Hoch- und die Tieftemperaturphase, die auch bei den anderen Stoffsystemen so verwendet werden. Die nach A. Martens benannte martensitische Umwandlung im System Eisen – Kohlenstoff beruht auf magnetischen Spindichtefluktuationen und kann nur durch rasche Abkühlung herbeigeführt werden. Die rasche Abkühlung bewirkt hier eine Unterbindung der Entmischung von Eisen und Kohlenstoff. Zusätzlich ist in diesem System eine Vergrößerung des Volumens zu beobachten, die Umwandlung findet von der dicht gepackten kfz Struktur zur locker gepackten krz Struktur statt. Da bei rascher Abkühlung der Kohlenstoff im Martensit zwangsgelöst bleibt, ist die Kristallstruktur tetragonal verzerrt. Tatsächlich wird der Begriff Martensit in diesem System nur verwendet, wenn durch zwangsgelösten Kohlenstoff die Einheitszelle tetragonal verzerrt wird. Auch ist die Umwandlung häufig nicht vollständig, es verbleibt Restaustenit im Gefüge. Im Gleichgewicht müsste der Kohlenstoff heraus diffundieren, weil in der krz Struktur die Löslichkeit für Kohlenstoff sehr gering ist (0,02 % bei 723 °C, 10^{-4} % bei Raumtemperatur [Rie00]). Ist die Zeit für Entmischung gegeben, wandelt der Austenit (kfz Fe-C) in Ferrit (krz α -Fe) und Zementit (Fe₃C)

um. Doch dies ist nicht der Gleichgewichtszustand in diesem System. Dieser wird durch Ferrit (krz α -Fe) und Graphit beschrieben und stellt sich erst nach längerer Wärmebehandlung unterhalb der Umwandlungstemperatur ein.

Martensitische Reaktionen sind scherdominierte Umwandlungen. Die Scherung ist eine Ableitung von Atomebenen um weniger als einen Atomabstand. Die gleitenden Ebenen selbst verändern sich dabei nicht und werden daher invariante Ebenen oder Habitusebenen genannt. Zwillingsgrenzen entstehen durch die unterschiedliche Richtung der Scherung in Bezug auf eine feste Habitusebene (s. Abb. 2.1). Sie werden gebildet, um die äußere Form des Martensits der des Austenits anzugleichen und so innere Spannungen abzubauen. Dieser verzwilligte Martensit wird als akkomodierter Martensit bezeichnet [Mul03a]. Im Regelfall ist die Zwillingsgrenze eben. Dann verhalten sich die Kristallgitter auf beiden Seiten der Zwillingsgrenze wie Bild und Spiegelbild zueinander. Gespiegelt wird an der Zwillingsgrenze. Alle Atome, die die Grenzfläche bilden, passen in die Gitter beider Zwillinge, da sie auf der Habitus-ebene liegen, der invarianten Ebene. Eine solche Zwillingsgrenze besitzt nur eine geringe Energie und kann im Vergleich zu anderen Grenzflächen niedriger Energie leicht bewegt werden.

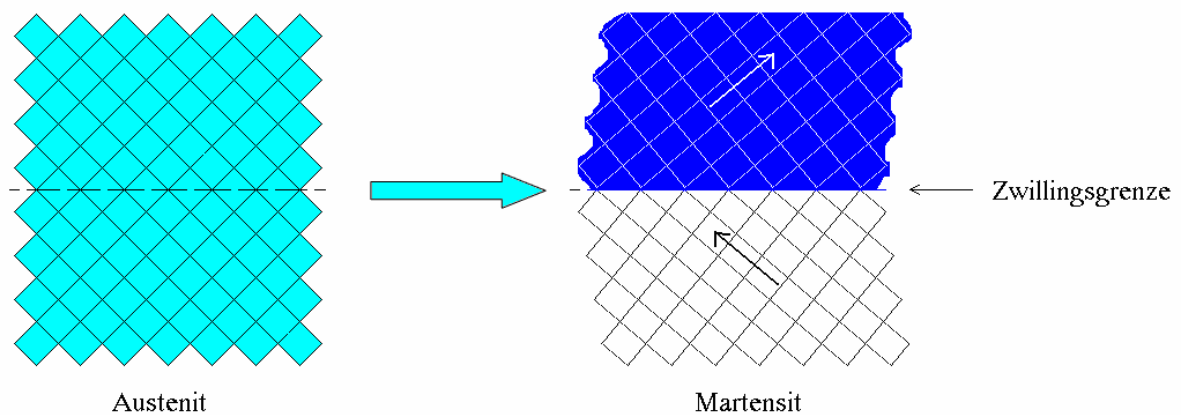


Abb. 2.1: Zwillingsbildung bei der martensitischen Umwandlung. Die Habitusebene liegt hier horizontal

Die Scherung der Atome kann ohne Diffusion ablaufen. Da früher angenommen wurde, alle Atome würden sich gleichzeitig bewegen, bildeten sich die Begriffe „kollektive Scherbewegung“ oder „militärische Umwandlung“ heraus [Hal54]. Mittlerweile ist gesichert, dass auch diese diffusionslosen martensitischen Umwandlungen über Keimbildung und Keimwachstum ablaufen. Der sich durch das Material bewegende und die Umwandlungsfront beschreibende Defekt wird als Disconnection bezeichnet (ein

deutsches Wort hat sich dafür noch nicht gebildet) [Hir96]. Eine Disconnection ist ein Liniendefekt, der einer Versetzung ähnelt, und durch Burgersvektor und Stufenhöhe beschrieben wird. Die Stufenhöhe beschreibt den Weg, um den die Grenzfläche beim Passieren einer Disconnection senkrecht zur Grenzfläche versetzt wird. Der Burgersvektor beschreibt die Verlagerung der Atome entlang der Grenzfläche (s. Abb. 2.2). Stufenhöhe h und Burgersvektor b stehen für diffusionslose martensitische Umwandlung ohne Volumenänderung senkrecht aufeinander.

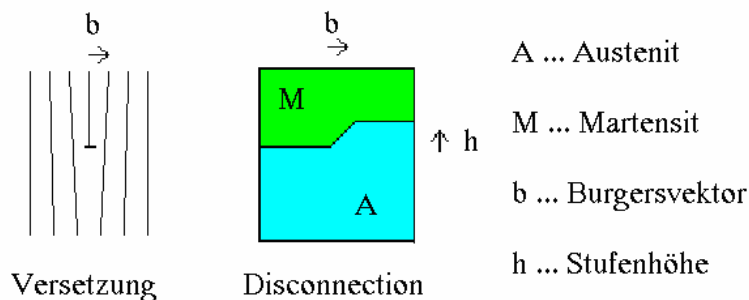


Abb. 2.2: Systematische Darstellung einer Versetzung und einer Disconnection. Während für die Beschreibung der Versetzung der Burgersvektor b ausreichend ist, ist für die Disconnection ein weiterer Parameter nötig, die Stufenhöhe h .

Damit ist die Geschwindigkeit der martensitischen Phasenumwandlung durch die Beweglichkeit dieses Defektes gegeben. Eine solche Disconnection gilt als beweglich, wenn sämtliche Atome der austenitischen Phase nur durch Scherbewegung in die martensitische Phase überführt werden können [Pon03a, Pon03b]. Dies ist in der Regel für martensitische Umwandlungen erfüllt. Es kann nicht erfüllt sein, wenn die Atome des Austenitgitters nicht nur durch Scherung entlang der Habitusebene in die Positionen des Martensitgitters überführt werden können. Auch können sich zwei einander durchkreuzende Disconnections behindern, da sich am Kreuzungspunkt Kinken (Stufen) entlang der Linie der Disconnection bilden, an denen sie selbst aufgehalten wird (s. Abb. 2.3).

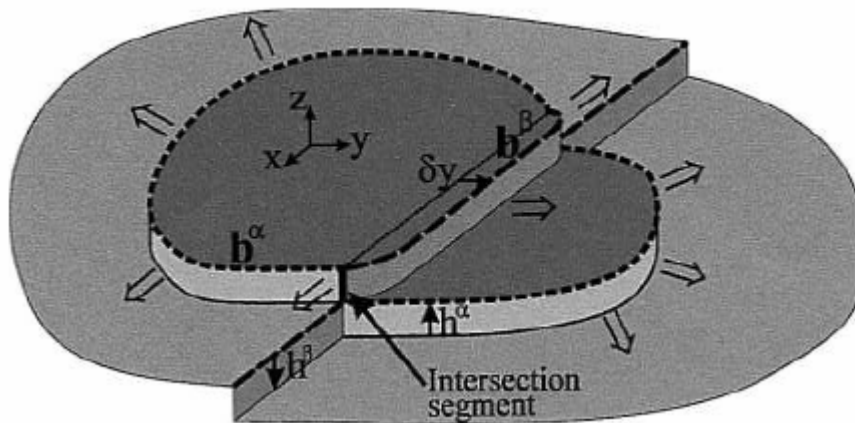


Abb. 2.3: Darstellung zweier sich durchkreuzender Disconnections mit den Stufenhöhen h^α und h^β , und Burgersvektoren b^α und b^β . Die dabei entstehenden Stufen (im Bild: Intersection segment) bilden die Haftzentren, an denen die Disconnection aufgehalten wird (Abb. nach [Pon03b]).

Disconnections treten auch innerhalb der martensitischen Phase auf, wo sie Stufen in Zwillingsgrenzen verursachen, bzw. bei der Bewegung von Zwillingsgrenzen entstehen. Denn für Zwillingsgrenzen ist es energetisch günstiger, sich nicht im ganzen zu bewegen, sondern in Stufen. An diesen Stufen befindet sich je eine Disconnection. Auch Disconnections oder Versetzungen bewegen sich nicht im Ganzen, sondern stückweise über den so genannten Kinkenmechanismus [Sch01]. Kinken sind Stufen in Bewegungsrichtung des Defektes, Sprünge senkrecht zur Bewegungsrichtung werden dagegen als Jogs bezeichnet.

2.2 Magnetischer Formgedächtniseffekt

Der Magnetische Formgedächtniseffekt beruht auf der Bewegung von Zwillingsgrenzen. Die Zwillingsgrenzenbewegung ist neben der Versetzungsbewegung und der Scherbandbildung ein Träger der plastischen Verformung in metallischen Systemen [Rie00]. Sie tritt immer dann auf, wenn Zwillingsgrenzen im Material vorhanden sind und die nötige Spannung zu deren Bewegung geringer ist als die zur Versetzungsbewegung oder zur Scherbandbildung.

Beim Überschreiten der Zwillingsgrenze ändert sich die Orientierung des Kristalls in einer vorherbestimmten Weise immer gleich, tatsächlich verhalten sich die Gitterbereiche zu beiden Seiten der Zwillingsgrenze wie Bild und Spiegelbild zueinander (Typ 1) [Hal54]. In Abb. 2.1 ist die Orientierungsänderung durch die Pfeile in den Gittern dargestellt.

Das wohl bekannteste Beispiel für Deformation durch Zwillingsgrenzen findet sich im hexagonalen Zinn. Wegen der mit der Zwillingsgrenzenbewegung einhergehenden akustischen Emission kommt es zum sog. „Zinngeschrei“ [Cha35]. Da der Mechanismus der Verformung durch die Asymmetrie der Elementarzelle gegeben ist, muss die Verformung dann erschöpft sein, wenn sich alle Zwillingsgrenzen komplett durch das Material bewegt haben. Dann sind keine Zwillingsgrenzen mehr vorhanden und das Kristallgitter ist komplett in Richtung der äußeren Spannung orientiert. Eine weitere Verformung durch Zwillingsgrenzenbewegung ist nicht mehr möglich.

Beim klassischen thermischen Formgedächtniseffekt werden die Zwillingsgrenzen im Material durch martensitische Umwandlung aus einer kubischen Struktur erzeugt. Nach erfolgter Verformung wird das Material erwärmt und so die kubische Struktur wieder gewonnen. In dieser Struktur verschwinden die Zwillingsgrenzen, die durch die martensitische Umwandlung entstanden. Deswegen geht auch die durch Zwillingsgrenzenbewegung verursachte Verformung zurück. Beim neuerlichen Abkühlen behält der Werkstoff die äußere Form bei, die er bereits in der kubischen Struktur hatte.

Für die Verschiebung von Zwillingsgrenzen durch ein äußeres Magnetfeld ist die Phasenumwandlung nicht nötig. Statt dessen wird die Energie eines äußeren Magnetfeldes genutzt, um über die magnetokristalline Anisotropieenergie die Zwillingsgrenzen zu bewegen. Denn Zwillingsgrenzenbewegung ist in diesen Materialien gleichzeitig ein Magnetisierungsprozess. Im hier untersuchten System $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{25+x}\text{Ga}_{25-x}$ liegt die magnetisch leichte Richtung parallel zur kurzen c-Achse [Soz01]. Wird nun ein magnetisches Feld senkrecht zur leichten Richtung angelegt, dreht sich die Magnetisierung aus der leichten Richtung heraus. Die daraus resultierende Abweichung der Magnetisierung von der leichten Richtung erfordert Energie.

Die durch eine Zwillingsgrenze voneinander getrennten Bereiche werden Varianten genannt. Beim Übergang von einer zur benachbarten Variante ändert sich die Orientierung so, als würde sie an der Zwillingsgrenze gespiegelt. Der Winkel, um den sich die Orientierung tatsächlich ändert, hängt nur vom c/a-Verhältnis der Kristallstruktur ab, denn die Zwillingsgrenze liegt bei Ni-Mn-Ga auf einer (101) – Ebene. Der Betrag der Orientierungsdifferenz ϕ wird im folgenden kurz abgeleitet (s. Abb. 2.4).

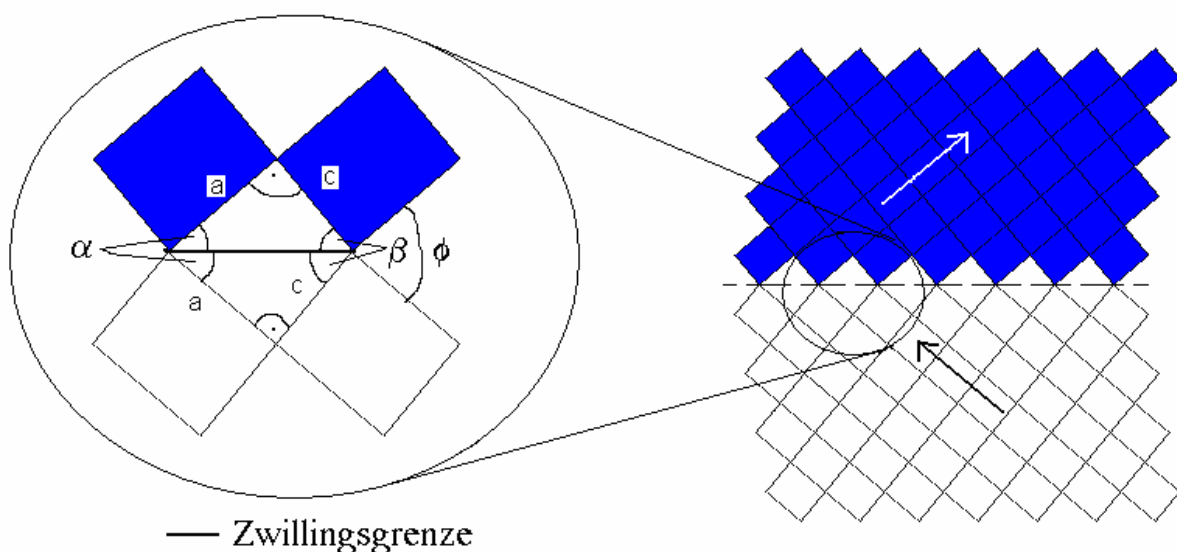


Abb. 2.4: Schematische Darstellung einer Zwillingsgrenze mit bezeichneten Gitterkonstanten c und a und der Orientierungsdifferenz ϕ .

Im rechtwinkligen Dreieck gilt: $\tan \alpha = c / a$ bzw. $\alpha = \arctan(c/a)$.

Durch Parallelverschiebung ist $\phi = 2\alpha$ ersichtlich.

und damit: $\phi = 2 \arctan(c/a)$.

Da das c/a -Verhältnis nahe bei 1 liegt (0,9 bzw. 0,94), ändert sich die Orientierung der leichten Achse beim Übergang über eine Zwillingsgrenze um beinahe 90° (84° bzw. $86,5^\circ$).

Eine schematische Darstellung der Zwillingsgrenzenbewegung ist in Abb. 2.5 gezeigt. Der Startzustand ist ein einvariantiger Zustand, in dem die magnetisch leichte Richtung horizontal liegt. Die Varianten mit vertikaler leichter Richtung sind blau eingefärbt. Im linken Teil des Bildes geschieht die Verformung durch eine äußere Kraft. Da die magnetisch leichte Richtung entlang der kurzen c -Achse liegt, wird hier durch die Kompression die leichte Richtung parallel zur Krafteinleitungsrichtung gebracht. Durch die Kompression wird ein einvariantiger Zustand mit vertikaler leichter Richtung erzeugt. Durch Anlegen eines Magnetfeldes in horizontaler Richtung wird wiederum die leichte Richtung in horizontaler Lage bevorzugt. Sind die Zwillingsgrenzen beweglich genug, kann der einvariante Ausgangszustand durch Zwillingsgrenzenverschiebung wieder hergestellt werden.

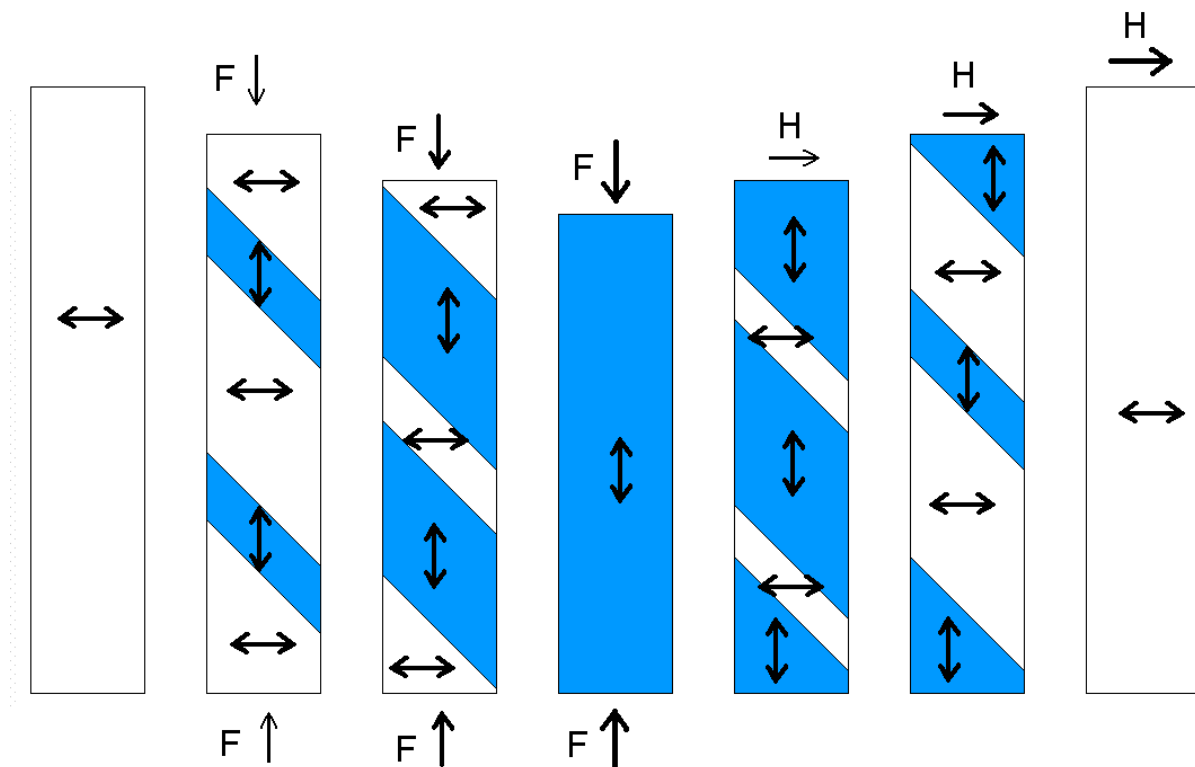


Abb. 2.5: Konzept der mechanischen und magnetischen Verschiebung von Zwillingsgrenzen.

Durch die Kristallanisotropie gibt es im äußeren Magnetfeld einen Energieunterschied zwischen den beiden Varianten und es wirkt eine Kraft auf die Zwillingsgrenze. Diese Kraft steigt solange an, bis die Anisotropiefeldstärke erreicht ist. Dann sind

die beiden Varianten parallel magnetisiert. Aufgrund der Größe der magnetokristallinen Anisotropieenergiekonstante K ist die maximale magnetisch erzeugbare Schubspannung auf eine Zwillingsgrenze τ_{\max} beschränkt. Es gilt

$$\tau_{\max} = K/s \quad [\text{Mul02}].$$

K ...magnetokristalline Anisotropieenergiekonstante K_{1c} aus $E_{\text{Aniso}} = K_{1c}\sin^2\theta + K_{2c}\sin^4\theta + \dots$
 s ...Zwillingsgerung (s. u.)

Oberhalb des Anisotropiefeldes steigt die Kraft auf eine Zwillingsgrenze nicht mehr an, da sich die Energiedifferenz zwischen beiden Varianten nicht mehr ändert. Um bei gleicher Anisotropie das τ_{\max} bereits in geringen Magnetfeldern zu erreichen, ist ein Material mit hoher Sättigungsmagnetisierung M_s nötig. Denn Anisotropiefeldstärke H_A und Anisotropieenergie K hängen wie folgt zusammen:

$$H_A = 2K/\mu_0 M_s.$$

μ_0 ...magnetische Feldkonstante ($4\pi 10^{-7}$ Vs/Am)

Der zweite Faktor s ist die Zwillingsgerung. Sie ist nach O'Handley et al. [Han00] gegeben durch

$$s = 1/2(a/c - c/a),$$

c, a ...Gitterkonstanten im Martensit.

$2\arctan(s/2)$ ist der Winkel, um den eine Atomlage geschert wird, wenn sich eine Zwillingsgrenze von einer Seite der betrachteten Atomebene auf die andere bewegt. Die Bewegung der einzelnen Atome ist dabei deutlich kleiner als ein Atomabstand. Obwohl sich die einzelnen Atome nur wenig bewegen müssen, um die Zwillingsgrenze zu bewegen, ändert sich die Orientierung der Einheitszelle stark. So wird für den 5M – Martensit eine Scherung von etwa $3,5^\circ$ für jedes Atom benötigt, um eine Reorientierung des Martensits von $86,5^\circ$ zu erreichen. In den meisten Darstellungen wird von einer Orientierungsdifferenz von 90° ausgegangen, um die bildliche Darstellung zu vereinfachen (wie auch in Abb. 2.5). Eine solche vereinfachte Darstellung mit der

Lage der magnetisch leichten Richtung bzw. der magnetischen Domänen ist in Abb. 2.6 zu sehen.

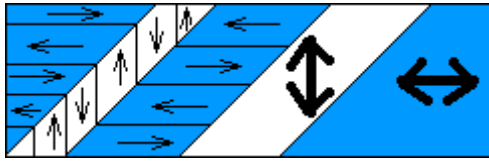


Abb. 2.6: Vereinfachte Gefügedarstellung mit leichten Richtungen (Doppelpfeile). Blau eingefärbte Variante: c-Achse horizontal, weiße Variante: c-Achse vertikal, Unterteilung der Zwillinge in magnetische Domänen (Pfeile mit einer Spitze) durch 180° - Blochwände .

Die maximale Dehnung, die durch vollständige Reorientierung einer einvariantigen martensitischen Probe erzeugt werden kann, ist ebenfalls durch das c/a – Verhältnis gegeben.

$$\varepsilon_{\max} = 1 - c/a$$

Mit steigender maximal erreichbarer Dehnung wächst die Zwillingssscherung, aber die maximale magnetisch erzeugbare mechanische Spannung auf eine Zwillingsgrenze sinkt. Jedoch hängen im Allgemeinen sowohl die maximal erreichbare Dehnung als auch die magnetokristalline Anisotropieenergie von der Kristallstruktur ab und sie können nicht unabhängig voneinander verändert werden. Im System Ni-Mn-Ga hängen die Anisotropieenergien aber nur wenig von der Kristallstruktur ab. Daher ist in Strukturen mit geringer maximaler Dehnung eine magnetisch induzierte Zwillingsgrenzenbewegung eher möglich.

2.3 Nickel – Mangan – Gallium

Im System Ni-Mn-Ga bildet sich eine intermetallische Phase mit der stöchiometrischen Zusammensetzung Ni_2MnGa . Diese Phase hat einen weiten Homogenitätsbereich (Phasendiagramm in Abb. 2.7). Die Struktur der Phase ist, von hohen Temperaturen kommend, wie folgt

- Schmelze,
- B2-Struktur (CsCl - Typ) [Ove99],
- L2_1 -Struktur (Heusler - Ordnung) [Pon00],
- Vormartensitische Umwandlung [Che02],
 - (lattice softening, eingefrorenes Phonon “soft mode”)
- Martensitische Umwandlung [Che98],
- Intermartensitische Umwandlung (zusammensetzungsabhängig) [Che98].

Die Kristallstrukturen der B2- und L2_1 - Strukturen sind in Abb. 2.8 dargestellt.

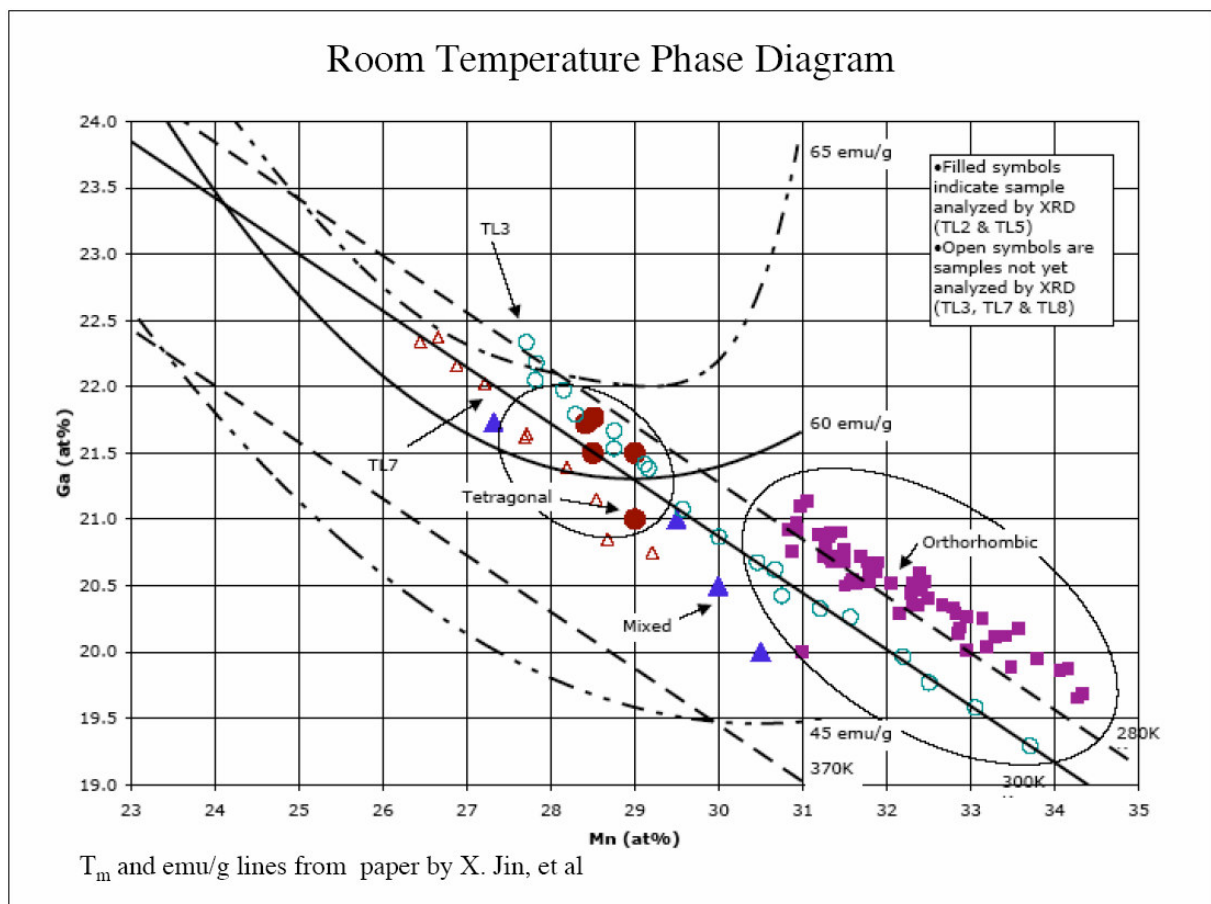


Abb. 2.7: Raumtemperaturphasendiagramm aus [Ric03], Zitat im Bild: [Jin02].

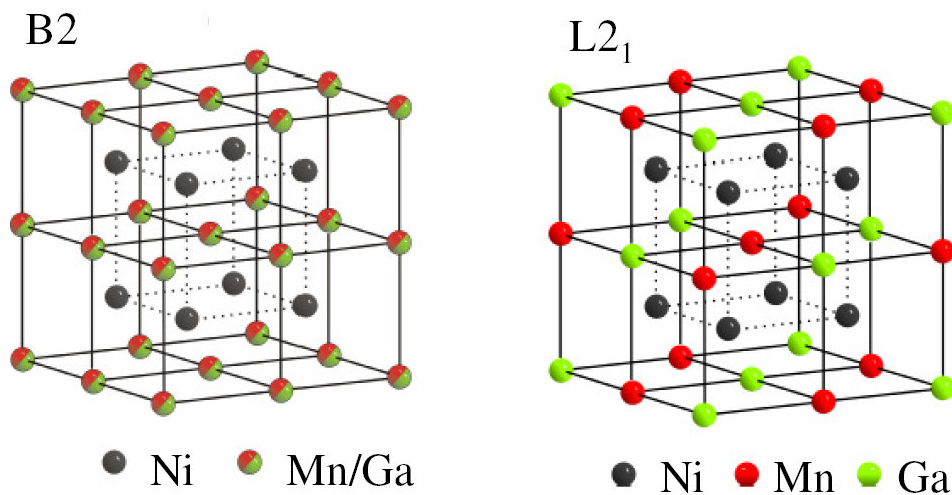


Abb. 2.8: Hochtemperatur - Kristallstrukturen des Systems Ni-Mn-Ga. Statt B2 wird häufig B2' verwendet, da B2 streng für zweikomponentige Strukturen gilt. B2: zwei kubisch primitive Untergitter, L2₁: vier kfz Gitter.

Bei Raumtemperatur treten, abhängig von der Zusammensetzung, mehrere martensitische Phasen auf. Das Raumtemperaturphasendiagramm ist in Abb. 2.7 dargestellt. Die Martensittemperatur hängt von der Zusammensetzung ab. Jin et al. geben einen Zusammenhang für die Martensittemperatur in Abhängigkeit von der Legierungszusammensetzung an [Jin02]

$$T_{\text{Mart}}/K = 1960 - 2110x_{\text{Mn}} - 4920x_{\text{Ga}}.$$

x_{Mn} , x_{Ga} ...Konzentrationen der Elemente

Soll nun von einer bekannten Verbindung aus die Zusammensetzung verändert werden, ist es sinnvoll, die Änderung der Martensittemperatur bei Austausch oder Zusatz von jeweils einem Prozent eines Legierungselementes zu beschreiben (s. Tabelle 2). Dabei bedeutet „+Ni -Ga“, dass 1 % Nickel zugegeben und 1 % Gallium entfernt wird. Nur „+Ni“ bedeutet hingegen, dass 1 % Nickel dazugegeben wird und 0,5 % der beiden anderen Elemente entfernt werden.

Tabelle 2: Änderung der Martensittemperatur bei Substitution von jeweils einem Prozent eines Legierungselementes.

Elementersatz	+Ni -Ga	+Ni -Mn	+Mn -Ga	+Ni	+Mn	+Ga
ΔT_{Mart}	+50 K	+20 K	+28 K	+35 K	-3 K	-39 K

Bei der martensitischen Reaktion können, abhängig von der Zusammensetzung, verschiedene Kristallstrukturen entstehen. Dabei bleiben die nächsten Nachbarn die gleichen wie in der $L2_1$ -Phase, es ändern sich nur die Gitterkonstanten. Zusätzlich treten in der martensitischen Phase Modulationen der Strukturen auf. Die Modulation entspricht einer wellenartigen Verschiebung von Atomen in $[-110]$ - Richtung (Amplitude) entlang der $[110]$ – Richtung (Wellenlänge) der $L2_1$ -Phase [Zay04]. Durch die Modulation wird die Symmetrie gebrochen und eine Koordinatentransformation wird durchgeführt, um die Struktur zu beschreiben. Dazu wird ein monoklines Kristallsystem gewählt.

$$a = \frac{1}{2} [-110]_{\text{kubisch}}$$

$$b = [001]_{\text{kubisch}}$$

$$c = n \cdot \frac{1}{2} [110]_{\text{kubisch}}, n \dots \text{Modulationsperiode}$$

Die Richtungen $[-110]_{\text{kubisch}}$ und $[110]_{\text{kubisch}}$ schließen im orthorhombischen System keinen rechten Winkel ein. Da diese gleichzeitig die Basisvektoren a und c des neuen Kristallsystems sind, wird dieses monoklin.

In dieser Arbeit wird die Beschreibung in kubischen Achsen gewählt, um die Orientierungsbeziehung zum Austenit zu erhalten (z. B. $[100]_{\text{Austenit}} \parallel [100]_{\text{Martensit}}$). Die Habitus Ebenen bzw. Zwillings Ebenen im Ni-Mn-Ga sind die $\{101\}$ – Ebenen (s. Abb. 2.9).

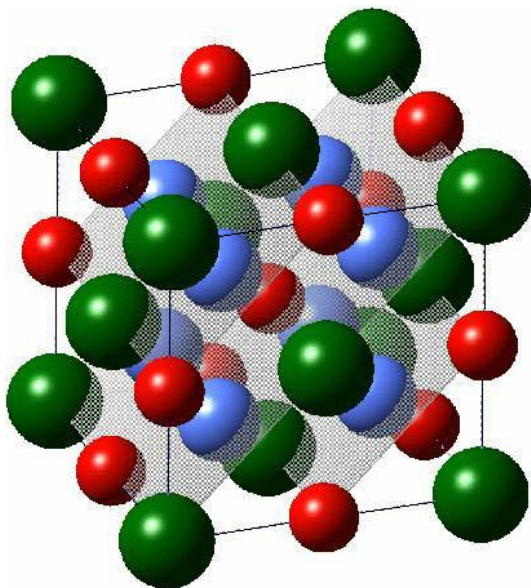


Abb. 2.9: Kubische Einheitszelle der $L2_1$ -Struktur mit Lage der Habitus-Ebene der martensitischen Umwandlung (schattiert). Diese Ebene wird die Zwillings-Ebene im Martensit.

Modulationen in martensitischen Strukturen sind von Ni-Al-Mn - Legierungen bekannt [Mor96] und werden in verschiedenen Weisen beschrieben. Da die Einheitszelle unter Berücksichtigung der Modulation monoklin wird, wird den Bezeichnungen ein M nachgestellt. Die Zahl vor dem M beschreibt die Anzahl der Netzebenen oder die Anzahl der einfachen Unterzellen, die übereinander gestapelt werden müssen, um die komplette Modulation in der Einheitszelle zu erfassen. Es existieren 2 Grundformen der Modulation:

- a) Über einer Periode von 5 Unterzellen moduliert (5M),
- b) Über einer Periode von 7 Unterzellen moduliert (7M).

Außerdem ist eine nicht modulierte Struktur möglich (NM für non-modulated). Diese drei Strukturen unterscheiden sich auch bei formaler Nichtberücksichtigung der Modulation. Die Strukturdaten sind in Tabelle 2.1 zusammengestellt.

Tabelle 3: Strukturdaten und magnetokristalline Anisotropieenergie.

Struktur	5M	7M	NM
c/a - Verhältnis	0,94 [Soz01]	0,9 [Soz02]	1,2 [Pon00]
Zwillingsscherung s	0,06	0,11	-0,18
Symmetrie der magn. Anisotropie	Leichte Richtung	Leichte Richtung	Leichte Ebene
$K_1 / 10^5 \text{ J/m}^3$ [Str03]	1,65	1,7	-2,3

Neue Arbeiten von L. Righi et al. stellen eine nicht bzw. nur beinahe kommensurable Kristallstruktur fest [Rig07]. Die Inkommensurabilität ist jedoch sehr gering und zeigt sich dadurch, dass die durch die Modulation entstehenden Überstrukturreflexe nicht genau an den Positionen zu finden sind, wo sie bei perfekter Kommensurabilität zu erwarten wären (z. B. für 5M bei $n/5$ zwischen 2 Hauptreflexen in $[110]$ – Richtung). Es werden aber dennoch 6 diskrete Zusatzreflexe beobachtet.

Es gibt prinzipiell zwei Auffassungen über die Art, wie eine solche Modulation zu verstehen ist. Die eine ist ein „Nanotwinning“, also eine lineare Verlagerung der Atome in eine Richtung, die nach einer bestimmten Anzahl von übereinander gestapelten Atomlagen in gleichen Schritten wieder zurückgeht. Der Betrag, um den zwei benachbarte Atomlagen gegeneinander verschoben sind, ist dabei immer gleich. Diese

Annahme wird auch durch hochauflösende TEM - Aufnahmen gestützt [Pon03c, Pon05] und ist von Ni-Al-Mn – Legierungen bekannt [Nod90].

Die zweite Beschreibungsweise ist die sinusförmige Verschiebung der Atomebenen. Die Verschiebung kann durch folgende Formel beschrieben werden [Pon00]:

$$\Delta x = A \sin(2\pi z/L) + B \sin(4\pi z/L) + C \sin(6\pi z/L)$$

Δx ...Verlagerung des Atoms

L...Modulationsperiode

A, B, C...Konstanten, die an das Material oder an die Probe angepasst werden müssen

x,z ...Achsen des monoklinen Koordinatensystems

Für den Fall der 5M – Modulation sind die Atompositionen, die aus den verschiedenen Gittermodellen entstehen, signifikant verschieden voneinander. Im Fall der wellenförmigen Verlagerung ist die Einheitszelle mit Berücksichtigung der Modulation orthorhombisch, wohingegen im Fall des nanotwinnings eine monokline Verzerrung der Gitterzelle zu erwarten ist. Denn die erwartete Stapelfolge ist $(3-2)_2$ [Nod90], was bedeutet, dass in die eine Richtung 3 Verlagerungsschritte stattfinden, jedoch nur zwei in die andere Richtung. Die folgende tiefgestellte „2“ bedeutet, dass die Zelle in z-Richtung verdoppelt werden muss, um Translationssymmetrie zu gewährleisten. Allerdings wurden von Pons et al. auch Bereiche mit der Stapelfolge (5-5) gefunden, in denen die Einheitszelle wieder orthorhombisch wird, sich also keine monokline Verzerrung einstellt. Für die 7M – Modulation ist immer eine monokline Verzerrung vorhanden.

In dieser Arbeit werden Fragen der Strukturaufklärung nicht behandelt. Statt dessen soll die Einstellbarkeit der verschiedenen Martensitstrukturen und deren Nutzbarkeit für magnetisch induzierbare Zwillingsgrenzenbewegung behandelt werden (s. 4.1). Dazu ist insbesondere die unterschiedliche magnetisch erzeugbare mechanische Spannung τ_{\max} von Bedeutung.

3 Experimentelles

3.1 Probenherstellung

Vorlegierung

Die Proben aller Zusammensetzungen wurden aus den Elementen induktiv unter 500 mbar Argon erschmolzen und in eine Kupferkokille abgegossen. Die Reinheit der Einsatzstoffe liegt bei 99,98 % für Ni, 99,8 % für Mn und 99,999 % für Ga. Im Gegensatz zum Lichtbogenschmelzen tritt beim induktiven Schmelzen unter Schutzgas kein Masseverlust auf. Daher ist die Stöchiometrie des Gusskörpers gleich der eingewogenen Zusammensetzung. Außerdem wurde die Zusammensetzung durch ICP-MS und EDX kontrolliert. Die so hergestellten Stäbe (Durchmesser 16 mm, Länge 150 – 200 mm) wurden zunächst in Ar / 5 % H₂ bei 1000 °C für 48 h homogenisierungsgeglüht.

Proben für Röntgenbeugung (XRD)

Die Röntgenbeugungsuntersuchungen zur Bestimmung der Kristallstruktur wurden an Pulverproben vorgenommen. Dazu wird ein massiver Formkörper mithilfe von Stahlwerkzeugen mechanisch zerkleinert und das Pulver abgesiebt. Der Siebdurchgang wird dann für die weiteren XRD - Untersuchungen verwendet. Typischerweise wurde ein Sieb mit einer Maschenweite von 300 µm verwendet. Die so erhaltenen Pulver wurden danach wärmebehandelt und vor und nach der Glühung untersucht.

Ausgangsmaterial für magnetomechanische Charakterisierung

Zur Herstellung der Proben für die magnetomechanische Charakterisierung wurde das Verfahren gerichteter Erstarrung im stationären Gießen eingesetzt. Die dafür verwendete Feingussanlage Induret-S ist in Abb. 3.1 dargestellt. Sie besteht im wesentlichen aus zwei Kammern. In der oberen Kammer wird die Vorlegierung induktiv mit einer Leistung von bis zu 3 kW in einem Al₂O₃-Tiegel aufgeschmolzen. Die Proben temperatur wird mit einem Pyrometer gemessen. Außerdem hat die Kammer ein Fenster, um die Schmelze zu beobachten. Ist der Abgusszeitpunkt erreicht, wird der

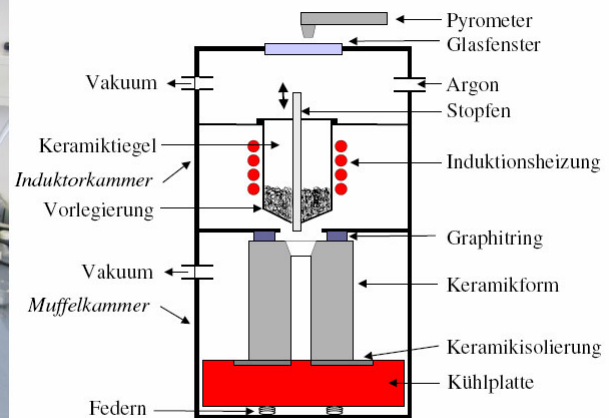


Abb. 3.1: Induret-Feingussanlage, li. Foto, re. Prinzipskizze.

keramische Stopfverschluss gezogen und die Schmelze mit einem Argondruck beaufschlagt. Dabei kann sowohl der Druck selbst als auch die Verzögerungszeit zwischen dem Ziehen des Verschlussstopfens und dem Druckaufbau eingestellt werden. Die Schmelze wird in eine unten offene, vorgeheizte Keramikform (phosphatgebundene Silikatkeramik Begosol®) gegossen, die auf einer Kupferkühlplatte steht. Diese wird extern vorgeheizt und bei einer Temperatur zwischen 800 °C und 1200 °C dem externen Ofen entnommen. Thermoelemente ermöglichen die Temperaturmessung der Form sowie der unter ihr befindlichen Kupferplatte (s. Skizze in Abb. 3.1). Die Platte selbst ist durch eine Keramikisolierung aus dem gleichen Material wie die Form von der heißen Form getrennt. In der Mitte der Kühlplatte hat die Schmelze Kontakt zum Kupfer. Außerdem wird eine Isolierung aus $(\text{Al}_2\text{O}_3)_2\text{SiO}_2$ um die heiße Form gestellt, um die Wärme zu speichern. Die Form hat eine Länge von 60 mm und eine zentrale Bohrung mit 10 mm Durchmesser. Durch den Kontakt zur kalten Kupferplatte am Boden wird ein Wärmefluss nach unten erreicht. Die gerichtete Erstarrung erfolgt antiparallel von unten nach oben. Die Herstellung dieser Formkörper und die Optimierung dieses Verfahrens ist Gegenstand einer anderen Arbeit. Die Probenahme für die magnetomechanischen Versuche erfolgt erosiv am Fuß der Probe (s. Abschnitt 3.3).

3.2 Wärmebehandlung

Homogenisierung

Die Proben wurden bei 1000 °C für 48 h in Ar/ 5 % H₂ in der Glüherei des IFW Dresden homogenisiert. An ungeglühten Proben wird in DSC - Messungen nahezu keine martensitische Umwandlung beobachtet.

Einstellung der 7M – Struktur

Die Wärmebehandlung der Pulver zur Einstellung der gewünschten Struktur, von der bereits bekannt ist, dass sie magnetisch aktives Verhalten zeigen kann, wurde unter Argon durchgeführt. In einem Temperaturbereich von 500 °C – 600 °C wurden sowohl Haltezeit als auch Abkühlrate variiert, um einen systematischen Überblick über das Verhalten der Legierung zu erhalten. Die Ergebnisse sind in Abschnitt 4.1 zusammengestellt.

3.3 Probennahme für mechanisches Training

Für das mechanische Training wurden gerichtet erstarrte Proben (im folgenden Ingots genannt) verwendet. Die Probennahme ist in Abb. 3.2 veranschaulicht.

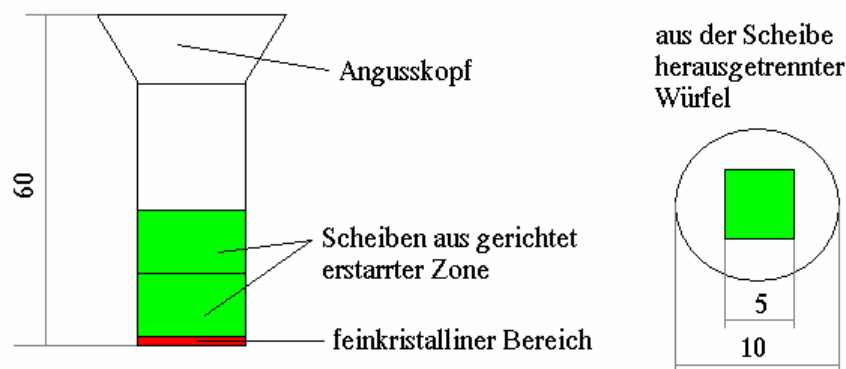


Abb. 3.2: Darstellung der Probennahme für das mechanische Training. Alle Maße in mm.

Vom Fuß des Ingots muss vor der Homogenisierungsglühung der feinkristalline Bereich abgeschnitten werden, um die Fasertextur zu erhalten. Wird der Ingot im ganzen homogenisiert, wachsen einzelne Körner unkontrolliert vom Fuß der Probe aus, deren Orientierung nicht mehr vorherbestimmt ist. Der Fuß des Ingots bezeichnet die

Stelle, wo die Kupferplatte Kontakt zur Schmelze hatte. Die Dicke des abgeschnittenen Bereiches betrug ca. 1 mm. Nach der Homogenisierungsglühung wurden 5 mm dicke Scheiben vom Fuß der Ingots abgetrennt. Deren Ober- und Unterseite wurde hinsichtlich ihrer Textur untersucht. Danach wurden die Richtungen für die weiteren Schnitte festgelegt. Diese wurden so gewählt, dass möglichst eine [100]- Achse entlang jeder Kante des Probenkörpers liegt. Bei diesen Proben wurden alle Schnitte erosiv durchgeführt.

3.4 Magnetische Untersuchungen

An einem Faradaymagnetometer wurde die Sättigungsmagnetisierung bei Raumtemperatur und die Curietemperatur, bzw. die martensitische Übergangstemperatur bestimmt. Messungen der Hystereseschleife wurden am Probenvibrationsmagnetometer (VSM) durchgeführt. In diesem Gerät der Firma LakeShore können Temperatur und Magnetfeld variiert werden. Der Einbau eines Kryostaten erlaubt Magnetisierungsmessungen bis zu 77 K. In einem Ofen können Temperaturen von Raumtemperatur bis 1000 °C in Schutzgas oder Vakuum (10^{-3} mbar) erreicht werden. Die Flussdichte im Luftspalt beträgt maximal ca. 2 T. Dies geschieht durch einen Elektromagneten mit einem ca. 1 500 kg schweren Eisenjoch. Dieses Joch hat einen etwa 55 mm breiten Luftspalt, in dem das Feld nahezu homogen verteilt ist. Zwei Paare von Pick-up – Spulen ermöglichen die Messung der induzierten Spannung in Feldrichtung und einer zum Feld senkrechten Richtung. Diese Betriebsform wird als VVSM (vector vibrating sample magnetometer) bezeichnet. Die induzierte Spannung ist direkt proportional zur Magnetisierung der Probe in Spulenrichtung.

Für diese Messungen ist es nötig, die Probe zu fixieren, damit sie sich während der Messung relativ zum Probenhalter nicht bewegt. Die Messung einer Formänderung, ist nicht möglich, da durch die Fixierung die Verformung der Probe verhindert wird. Das VSM wird daher nur für magnetische Messungen genutzt. Die magnetisch induzierte Zwillingsgrenzenbewegung wird in einer umgebauten Prüfmaschine untersucht (s. Abschnitt 3.7).

3.5 Thermische Analyse

Die thermische Analyse wurde mit einer Pyris DSC (differential scanning calorimetry) durchgeführt. Messungen sind von Temperaturen von -65 °C bis 700 °C möglich. Durch den Einsatz eines Kühlgerätes kann bei Kühlung auf Temperaturen unter 50 °C mit konstanter Kühlrate weitergekühlt werden. Dies ist wichtig, da die Heiz- und Kühlrate Einfluss auf die beobachtete Lage der Maxima und Minima des Wärmestromes haben, die die bei Reaktionen frei werdende oder benötigte Wärme darstellen. Zur Veranschaulichung ist in Abb. 3.3 die Messung einer Probe bei mehreren verschiedenen Heiz- und Kühlraten zwischen 5 und 40 K/min dargestellt. Für die meisten Messungen wurde eine Temperaturänderungsrate von 10 K/min gewählt. Zur Auswertung wurden jeweils die Temperaturen der Maxima bzw. Minima gewählt, um die martensitische Umwandlungstemperatur zu beschreiben. Die Gleichgewichtsumwandlungstemperatur (0 K/min) kann durch Interpolation gewonnen werden (s. Abb. 3.3).

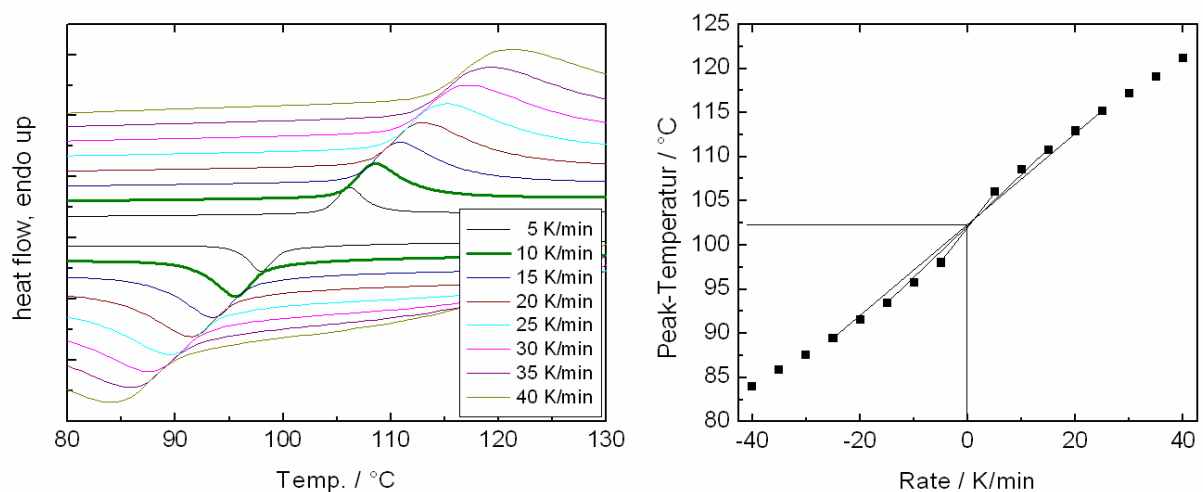


Abb. 3.3: Einfluss der Heizrate der DSC auf die Detektion der martensitischen Umwandlung in polykristallinem $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{30}\text{Ga}_{20}$.

3.6 Röntgendiffraktometrische Verfahren

Phasenanalyse

Die Strukturbestimmung durch Röntgenbeugung wurde an einem Diffraktometer PW 3020 der Firma Phillips durchgeführt. Es wurde Co-K_α – Strahlung verwendet. Die zu untersuchenden Pulver wurden mit Zaponlack auf PVC-Probenträgern fixiert. Eine Messung ohne Probe ergab, dass dabei keine zusätzlichen Reflexe auftreten.

Außerdem wurden Messungen am Hamburger Synchrotron "Hasylab" von N. Mattern (IFW Dresden) durchgeführt. Dabei wurden Pulver verwendet, die bis 800 °C aufgeheizt und dann wieder abgekühlt wurden. Bei einer folgenden Messung wurden die Proben noch einmal bis über die Martensittemperatur (130 °C) aufgeheizt und langsam abgekühlt. Aus den Messungen zwischen Raumtemperatur und der Umwandlung wurden auch die Gitterkonstanten und deren Temperaturabhängigkeit bestimmt.

Texturbestimmung

Zur Texturbestimmung wurde ein Vierkreisdiffraktometer verwendet. Die Messungen wurden mit Cu-K_α – Strahlung durchgeführt. Die Beugungswinkel der untersuchten Reflexe wurden am o. g. Gerät mit ermittelt und unter Beachtung der unterschiedlichen Wellenlängen am Texturgoniometer vorgegeben. Die Proben für die Texturuntersuchungen wurden bis zu einer Körnung von 1200 geschliffen. Gerätebedingt können nur Proben mit einer maximalen Höhe von 5 mm vermessen werden. Die Größe des bestrahlten Bereiches hängt von der Größe der Austrittsblende d_a , dem Beugungsöffnungswinkel θ und dem Kippwinkel ψ ab (s. u.). Die Form der Austrittsblende ist am verwendeten Gerät rechteckig und wurde quadratisch gewählt (Winkel s. Abb. 3.4).

Breite des bestrahlten Bereiches $b = d_a / \sin \theta$

Höhe des bestrahlten Bereiches $h = d_a / \cos \psi$

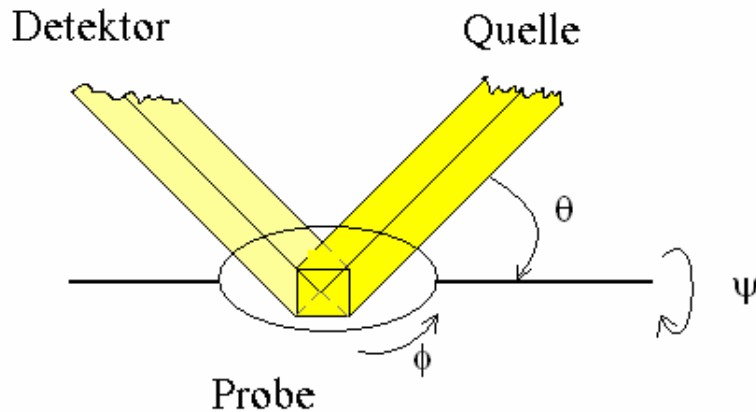


Abb. 3.4: Skizze zur Veranschaulichung der Winkel ϕ , ψ und θ im Texturgoniometer.

Als Größe der quadratischen Austrittsblende an der Röntgenröhre wurde $d_a = 1,5$ mm gewählt, um ein möglichst großes Signal zu erhalten, aber dennoch nur die Probe zu beleuchten. Die Lage dieses Rechteckes auf der Probe, das die bestrahlte Fläche darstellt, wird durch den Drehwinkel ϕ bestimmt.

3.7 Magnetomechanische Charakterisierung

Für die magnetomechanische Charakterisierung wurde eine Prüfmaschine Instron 8502 mit einem Elektromagneten ausgerüstet. Dieser Elektromagnet wird mit Silikonöl gekühlt und kann maximal mit 300 A Spulenstrom versorgt werden. Die Polschuhe des Magneten sind verstellbar gelagert und bei 12 mm Polabstand (typisch für die Messung) kann eine Flussdichte von etwa 0,7 T aufgebracht werden. Die Richtung des Feldes liegt senkrecht zur Krafteinleitungsrichtung der Prüfmaschine. Die Kraft der Prüfmaschine wird servohydraulisch erzeugt und beträgt maximal 100 kN. Für eine bessere Auflösung bei geringen Kräften wurde eine 5 kN - Kraftmessdose verwendet, die die Kraft limitiert. Die Prüfmaschine wird über die mitgelieferte Software oder die Bedientafel gesteuert, wobei Kraft und Weg als Steuergrößen und als Abbruchkriterien unabhängig voneinander genutzt werden können, es kann also beispielsweise Weg-geregelt bis zu einer bestimmten Kraft gefahren werden. Der gesamte Messaufbau befindet sich in einer Temperaturkammer, in der Temperaturen zwischen $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ und $+600\text{ }^{\circ}\text{C}$ eingestellt werden können. Die Zuführung für das zur Spulen Kühlung verwendete Silikonöl, die Isolation für die Spulenzuleitungen und die Hallsonde begrenzen den nutzbaren Temperaturbereich auf etwa $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ bis $100\text{ }^{\circ}\text{C}$. Die Kühlung der Temperaturkammer geschieht über die Einleitung eines Kühlga-

ses, hier verdampfter Stickstoff aus einem Kryostaten (mit flüssigem Stickstoff). Die gesamte Anlage ist in Abb. 3.5 dargestellt.

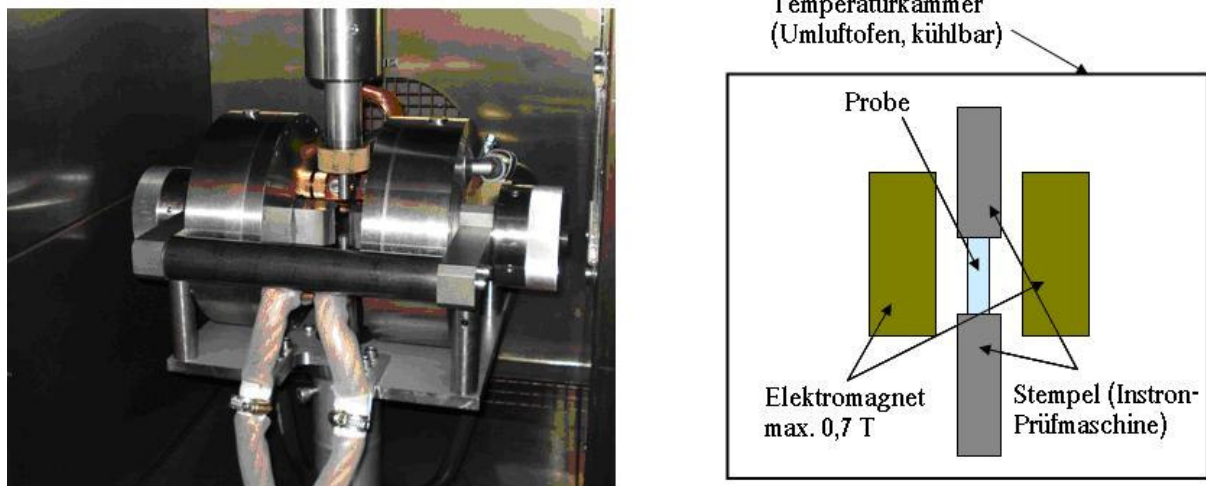


Abb. 3.5: Instron - Prüfmachine 8502 mit Temperaturkammer und Elektromagnet, links: Foto der Prüfeinrichtung, rechts: Prinzipskizze.

Für das mechanische Training wurden auch andere Prüfmachines vom Typ Instron 8562 mit verschiedenen Spannzeugen eingesetzt. Um zyklische Zug- und Druckbeanspruchung an einer einkristallinen Referenzprobe zu realisieren, wurde die Probe an zwei Stahlplatten geklebt und diese dann in die Spannbacken der Prüfmachine eingespannt. Der verwendete Acrylamid - Klebstoff gibt die mögliche maximale Zugspannung mit ca. 10 MPa vor.

Die thermomechanische Behandlung fand in einer Prüfmachine mit Hochtemperaturkammer statt. Diese ist mit Keramikstempeln und Kanthalheizern ausgestattet, die eine Temperatur von bis zu 1300 °C zulassen. In dieser Prüfmachine fand die abschließende Wärmebehandlung statt, um das Abkühlen unter Last direkt im Anschluss vornehmen zu können, ohne die Proben zwischendurch der martensitischen Umwandlung zu unterwerfen. Die Wärmebehandlung und das anschließende Abkühlen unter Last wurden unter 300 mbar Argon gestartet, um bei der maximal auftretenden Temperatur von 850 °C den Normaldruck in der Kammer nicht zu überschreiten. Die Proben wurden nach folgendem Schema behandelt

- Aufheizen auf 850 °C in 30 min,
- Halten für 2 h (Ausheilung von Gitterdefekten),

- Ofenabkühlung auf 600 °C in 30 min,
- Halten für 14 h (Abbau von Eigenspannungen, Ordnungseinstellung),
- Ofenabkühlung auf 200 °C (ca. 2 h 30 min),
- Bei 200 °C Aufbringen der Last (10 – 30 MPa),
- Ofenabkühlung auf Raumtemperatur unter Last.

3.8 Akustisch unterstützte Zwillingsgrenzenbewegung

Durch einen Piezostack kann akustische Energie in die Probe eingekoppelt werden, die die Zwillingsgrenzen leichter beweglich macht. Die Untersuchungen zur akustisch unterstützten Zwillingsgrenzenbewegung wurden am Massachusetts Institute of Technology (MIT) in Cambridge während eines Kurzaufenthaltes durchgeführt. Der verwendete Messaufbau ist in Abb. 3.6 dargestellt.

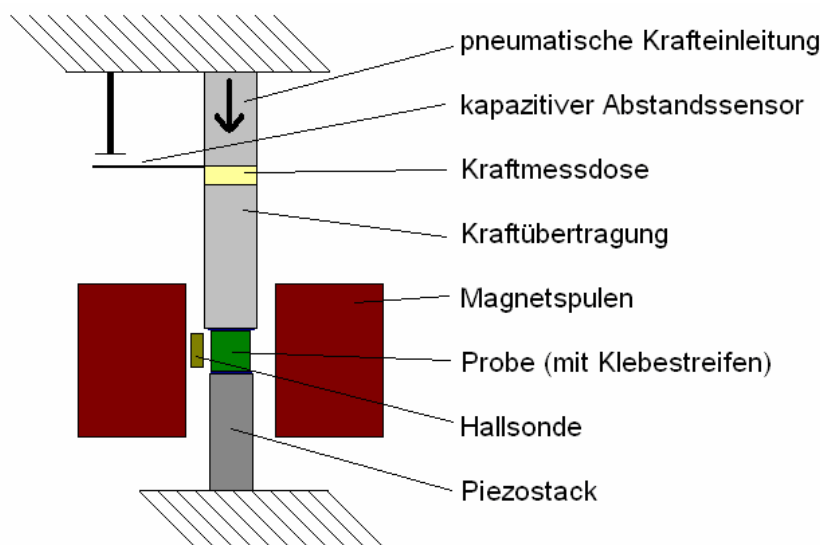


Abb. 3.6: Messaufbau zur akustisch unterstützten Zwillingsgrenzenbewegung am MIT.

Der Messaufbau wurde von Jari Kostamo und Ratchatee Techapiesanchaorenkij entworfen. Der Strom in den Spulen wurde sinusförmig bis zu 35 A hochgefahren und danach ebenso wieder auf Null reduziert. Das Magnetfeld erreicht dabei eine Flussdichte von etwa 0,85 T. Der Piezostack wurde mit einer Frequenz von 9 kHz und einer Spannung von 40 V_{p-p} (peak-to-peak) betrieben. Die Ausschlagsrichtung des Piezostacks ist parallel zur Längsachse des Messaufbaus und beträgt maximal 0,5 µm. Aufgrund der Enge im Luftspalt des Magnetsystems kann wieder nur die Querdehnung über einen kapazitiven Sensor erfasst werden. Leermessungen wur-

den durchgeführt, um Artefakte zu vermeiden. Die Proben wurden mit doppelseitigem Klebeband gegen Verrutschen gesichert.

3.9 Dilatometrie

Das thermische Ausdehnungsverhalten wurde im Dilatometer DIL 402C der Firma Netzsch überprüft. Dabei wurden der thermische Ausdehnungskoeffizient und die Dehnung der Proben bei der Phasenumwandlung genutzt, um das Vorhandensein des Formgedächtniseffektes zu untersuchen, sowohl als Einweg- als auch als Zweiwegeeffekt.

Zudem wurde aus den Abkühlkurven die Ordnungstemperatur bestimmt. (s. Abb. 3.7)

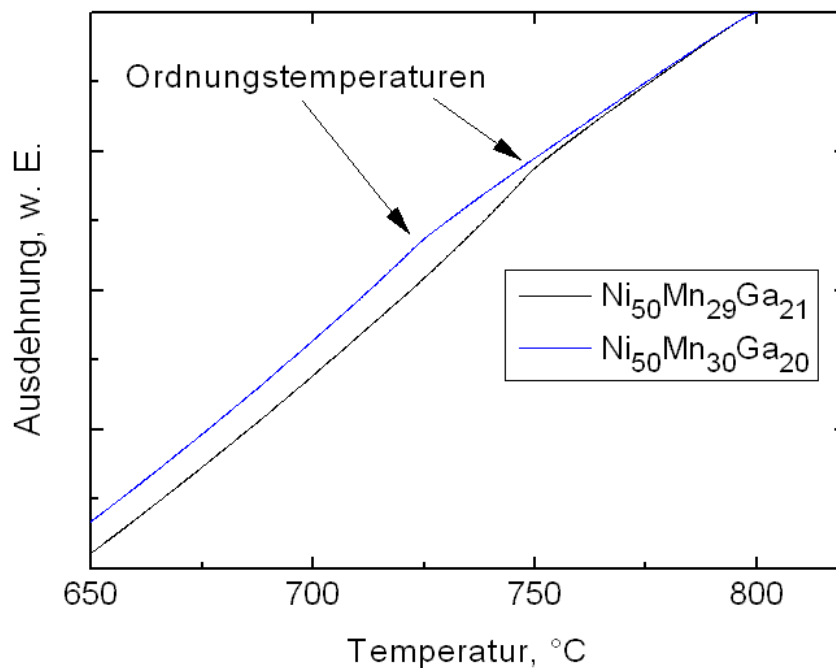


Abb. 3.7: Ausdehnung über Temperatur zur Bestimmung der Ordnungstemperaturen anhand eines Knicks im Ausdehnungsverlauf.

4 Ergebnisse

4.1 Einstellung der Struktur

Allgemeines

Als Zusammensetzung der Proben wurde zunächst $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{30}\text{Ga}_{20}$ gewählt, da diese eine hohe Martensittemperatur von ca. 100 °C hat (s. DSC - Kurve in Abb. 3.3). Nach dem Erschmelzen und Homogenisieren erhält man bei Raumtemperatur in der Regel einen Mehrphasenzustand. Ein beispielhaftes Diffraktogramm ist in Abb. 4.1 dargestellt. Aus Arbeiten von Chernenko et al. [Che04] ist bekannt, dass eine weitere Wärmebehandlung zwischen 400 °C und 600 °C für eine Zeit zwischen 4 h und 72 h vorgenommen werden sollte. In diesem Temperaturbereich stellt sich die L2_1 -Ordnung ein ($T(\text{B2} \rightarrow \text{L2}_1) = 740 \text{ °C}$, s. Abb. 3.7). Allerdings können die Ordnungseinstellung und auch die dabei entstehenden Antiphasengrenzen nicht direkt durch XRD oder TEM beobachtet werden, da die Streufaktoren der beteiligten Elemente für Elektronen und Röntgenstrahlen sehr nahe zusammen liegen und somit der Kontrast für eine Bestimmung nicht ausreicht.

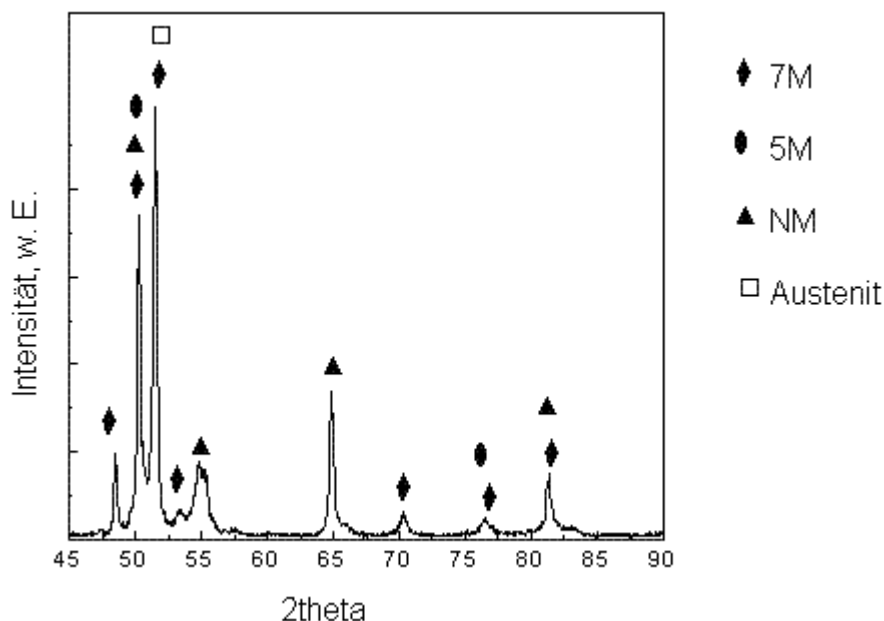


Abb. 4.1: Diffraktogramm einer massiven gegossenen und dann homogenisierungsgeglühten Probe, eine eindeutige Indizierung ist hier nicht möglich.

Die Proben wurden bei 530 °C für 24 h angelassen, um die Ordnungseinstellung zu gewährleisten. Das Diffraktogramm einer solchen Probe, deren Oberfläche elektropoliert wurde, ist in Abb. 4.2 dargestellt.

An dieser Probe sind die Reflexe zu finden, die zur 7M – Struktur gehören. Diese wurden hier im kubischen System indiziert. Eine Indizierung der Reflexe, die durch die Modulation zusätzlich entstehen, ist in diesem System nicht möglich. Dafür ist die Orientierungsbeziehung zum Austenit klar ersichtlich. So spaltet der kubische {220} – Reflex in (220), (202) und (022) auf. Auf die Indizierung der zusätzlichen Reflexe, die durch die Modulation entstehen, wird im weiteren Verlauf dieses Abschnittes eingegangen.

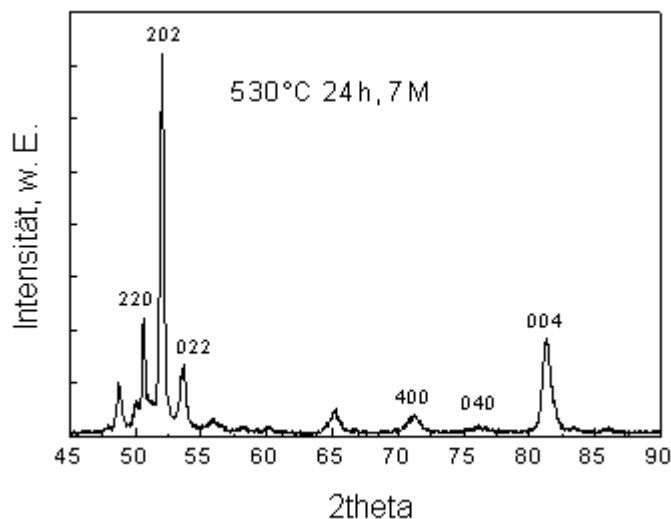


Abb. 4.2: Diffraktogramm einer elektropolierten massiven Probe nach einer Wärmebehandlung bei 530 °C für 24 h.

Untersuchungen an Pulverproben

Um genauere Aussagen über die Auswirkung von Wärmebehandlungen zu treffen, wurden die Proben mechanisch zerkleinert, denn Pulverproben sind für die Strukturanalyse besser geeignet. Bei sorgfältiger Präparation sind sie frei von Texturen und bei kleinen Teilchengrößen werden Aussagen über das gesamte Volumen gewonnen. Durch den Mahlvorgang stellt sich aber die nichtmodulierte tetragonale Struktur mit langer c-Achse ein (NM – Struktur). Ein indiziertes Diffraktogramm ist in Abb. 4.3 dargestellt.

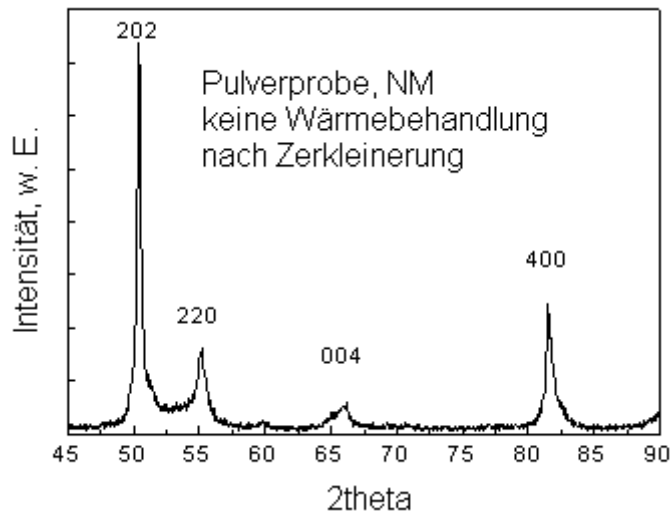


Abb. 4.3: Diffraktogramm einer Pulverprobe, alle Reflexe können nach der NM – Struktur indiziert werden.

Offenbar ändern die mechanischen Spannungen, die durch den Mahlvorgang eingebracht werden, die Struktur. Da die Strukturen vor und nach dem Mahlen martensitisch sind, handelte es sich um eine spannungsinduzierte intermartensitische Phasenumwandlung. Spannungsinduzierte Phasenumwandlungen sind insbesondere bei TRIP Stählen und Cu-Al-Ni bekannt (TRIP für transformation induced plasticity) [Tur05, Pic04]. Auch an Ni-Mn-Ga wurden solche Umwandlungen bereits von Chernenko et al. untersucht [Che98, Che05]. Dabei wurden etwa 100 MPa benötigt, um martensitische oder intermartensitische Umwandlungen einzuleiten. Bei intermartensitischen Umwandlungen ist das Aspektverhältnis c/a der Gitterkonstanten wichtig. Da $\epsilon_{\max} = |1 - c/a|$ die maximal mögliche Verformung darstellt, kann sich durch mechanische Beanspruchung jeweils der Martensit mit der größeren Verformbarkeit einstellen. Daher wird hier eine Verformung vom 7M ($\epsilon_{\max} = 10\%$, $c/a = 0,9$) zum NM – Martensit ($\epsilon_{\max} = 20\%$, $c/a = 1,2$) beobachtet. Darüber hinaus kann das Ergebnis auch thermodynamisch diskutiert werden. Nach ab-initio – Rechnungen von A. Zayak et al. [Zay03, Zay04] ist die NM – Struktur der Grundzustand des Systems. Bei experimentell gefundenen thermischen intermartensitischen Umwandlungen tritt die NM – Struktur immer bei den tiefsten Temperaturen auf [Seg05]. Daher überbrückt also die mechanische Arbeit während des Mahlvorganges die Energiebarriere zwischen den beiden Strukturen und die Struktur des theoretischen Grundzustandes stellt sich ein. Die Spannungsabhängigkeit der Phasenumwandlung kann durch eine Clausius-Clapeyron-Gleichung (CCG) beschrieben werden:

$$d\sigma/dT = \Delta H / T_0 \Delta \varepsilon_{tr}.$$

σ ... Spannung
 T_0 ... Gleichgewichtsumwandlungstemperatur
 H ... Enthalpie
 $\Delta \varepsilon_{tr}$... Differenz der Dehnungen bei Umwandlung

Die CCG beschreibt die Möglichkeit, eine Temperaturdifferenz zwischen der Umwandlungstemperatur und der Versuchstemperatur durch eine mechanische Spannung auszugleichen. Grundlage zur Anwendung der CCG ist, dass sich durch weitere Unterkühlung die NM – Struktur bilden würde, also eine Gleichgewichtsumwandlungstemperatur existiert. Tatsächlich wurde eine thermische Umwandlung für $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{30}\text{Ga}_{20}$ von 7M nach NM aber nicht beobachtet. Nach der Entlastung muss nun die NM – Struktur wenigstens metastabil sein, denn im Gegensatz zu superelastischem Materialverhalten [Nem06] wird eine Umwandlung NM \rightarrow 7M bei Entlastung hier nicht experimentell beobachtet. Sie ist offenbar kinetisch gehemmt oder thermodynamisch nicht stabil. Kinetische Hemmung liegt vor, wenn die Energiebarriere zur Phasenumwandlung nicht überwunden werden kann, die 7M – Struktur aber eigentlich stabiler wäre. Thermodynamische Instabilität liegt vor, wenn die NM – Struktur bei Raumtemperatur bereits die Gleichgewichtsphase ist. Im letzteren Fall wäre dann die Umwandlung von 7M nach NM nur kinetisch gehemmt und der Mahlvorgang würde die Aktivierungsenergie bereitstellen. Eine Diskussion über die Clausius-Clapeyron-Gleichung ist dann nicht sinnvoll. Welche der beiden Hemmungen vorliegt, wird später diskutiert (s. S. 37).

Wiederherstellung der 7M – Struktur

Um die 7M – Struktur wiederherzustellen, wurden diese Proben einer einstufigen Wärmebehandlung unterzogen. Hier wurden zwei Ansätze verfolgt. Einmal wurde die Probe lediglich über den Martensitpunkt aufgeheizt, hier bis 150 °C. Die andere Wärmebehandlung fand bei höheren Temperaturen statt, die zur Ordnungseinstellung ($B2 \rightarrow L2_1$) an den massiven Proben diente. Die Diffraktogramme beider Proben sind in Abb. 4.4 dargestellt.

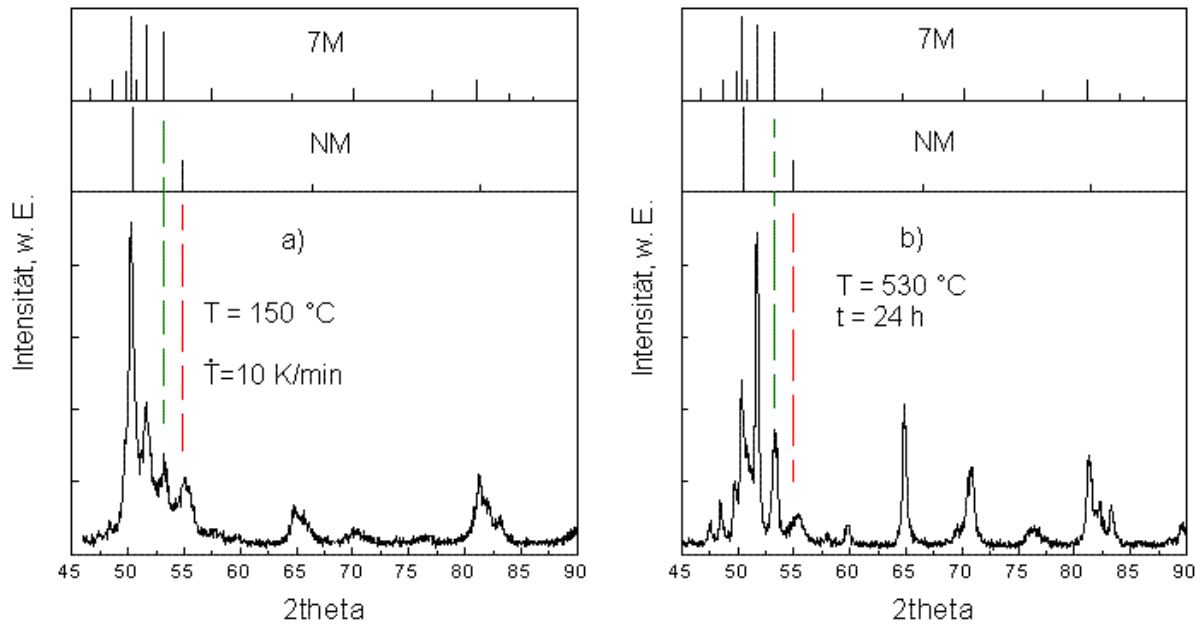


Abb. 4.4: Diffraktogramme der wärmebehandelten Proben, die Linienmuster für die 7M – und die NM – Struktur wurden ebenfalls angegeben. Die zur Auswertung wichtigsten Reflexe für NM (rot) und die 7M (grün) sind farblich markiert.

Diese beiden Diffraktogramme unterscheiden sich deutlich voneinander. Da sich die Hauptreflexe der Strukturen überlappen, erfolgt die Diskussion an ausgewählten Reflexen. Diese sind der Reflex bei 53° für 7M und der bei 55° für NM, da diese Reflexe jeweils nur in diesen Strukturen auftreten. In Abb. 4.4a ist der Reflex bei 55° klar zu erkennen. Seine Intensität ist nur wenig geringer als die des vorangegangenen Reflexes bei 53° . Im Diffraktogramm 4.4b hingegen sind die Intensitäten dieser beiden Reflexe deutlich verschieden, d. h. 7M ist die bevorzugte Struktur, die sich nach der Wärmebehandlung einstellt, wenngleich die Probe auf keinen Fall als einphasig 7M zu bezeichnen ist. Dafür sind die NM – Reflexe zu deutlich.

Für das eigentliche Ziel der Arbeit, die Bewegung von Zwillingsgrenzen im Magnetfeld, sind einphasige Materialien unbedingt notwendig, da eine andere Phase wie ein Einschluss wirkt, der die Zwillingsgrenzenbewegung behindert. Daher ist die Verbesserung der Wärmebehandlung nötig. Es wurden mehrere Temperaturen zwischen 500 °C und 650 °C getestet, mit Anlssdauern zwischen 5 min und 48 h. Die besten Ergebnisse wurden bei einer Temperatur von 600 °C und einer Glühdauer von 14 h erreicht. Das nach dieser Wärmebehandlung erhaltene Diffraktogramm ist in Abb. 4.5 dargestellt. Die Indizierung dieses Musters erfolgte im monoklinen, gedrehten System, um auch die Reflexe indizieren zu können, die durch die Modulation entstehen. Tatsächlich können alle Reflexe indiziert werden, die in diesem Diffraktogramm vor-

kommen. Die Einphasigkeit der Probe ist erreicht. Auch die Intensitäten entsprechen denen der Simulation, es liegt also in der Pulverprobe keine Textur vor.

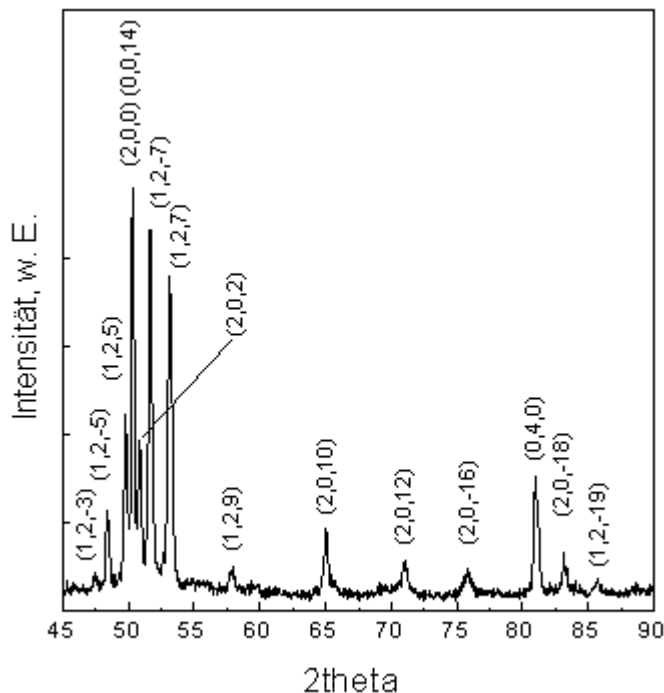


Abb. 4.5: Diffraktogramm einer bei 600 °C für 14 h geglähten Pulverprobe. Indizierung im monoklinen System, um die Modulation zu berücksichtigen.

Um die Auswirkung der Wärmebehandlung zu verstehen, seien zunächst die Vorgänge aufgelistet, die nach einer Glühung bei 600 °C für 14 h in diesem Stoffsystem zu erwarten sind. Diese sind

- Ordnungseinstellung,
- Abbau von Eigenspannungen,
- Bewegung und Abbau von Antiphasengrenzen,
- Ostwaldreifung ausgeschiedener Teilchen.

Ostwaldreifung von Teilchen sollte keinen Einfluss auf die Struktureinstellung haben. Da Antiphasengrenzen in diesem System nur sehr schwer zu beobachten sind, kann deren Einfluss ebenfalls nicht weiter diskutiert werden. Die Ordnungseinstellung ist eine notwendige, aber nicht hinreichende Voraussetzung für die Bildung der 7M – Phase. Außerdem gehen Wassermann et al. von einer sehr schnellen Ordnungseinstellung aus, die die notwendige Dauer der Glühung nicht rechtfertigt [Was05]. Overholser et al. beschreiben aus dem gleichen Grunde, dass es nicht möglich sei, den Ordnungsgrad durch Abschrecken in Wasser einzufrieren, belegen dies aber

nicht durch Messungen, sondern motivieren damit Hochtemperaturbeugungsmessungen.

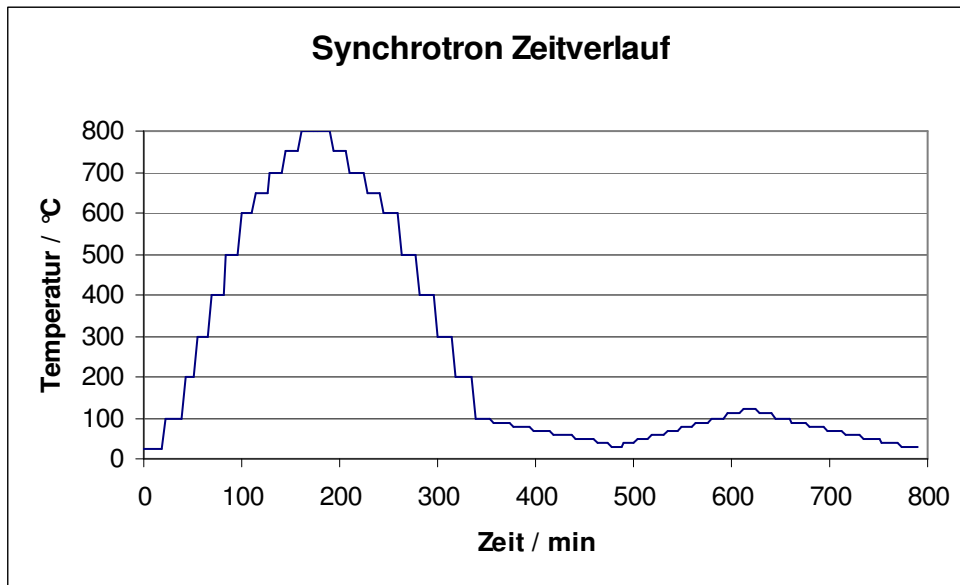


Abb. 4.6: Temperatur – Zeitverlauf bei den Experimenten am Hamburger Synchrotron. Für die Messungen wurde die Temperatur konstant gehalten (waagerechte Abschnitte).

Die Eigenspannungen und deren Temperaturabhängigkeit können aus Hochtemperatur - Röntgenbeugungsmessungen gewonnen werden. Diese wurden am Synchrotron in Hamburg (Hasylab) von Dr. N. Mattern durchgeführt (Temperatur – Zeitverlauf s. Abb. 4.6). Die verwendete Wellenlänge lag hier bei 0,07 nm, daher befinden sich die Hauptreflexe zwischen $2\theta = 19^\circ$ und $2\theta = 21^\circ$. Es wurde eine homogenisierte, ansonsten aber unbehandelte Probe verwendet, um auch das Aufheizverhalten untersuchen zu können. In Abb. 4.7 ist der Winkelbereich der Hauptreflexe im Temperaturbereich von Raumtemperatur bis 400 °C dargestellt.

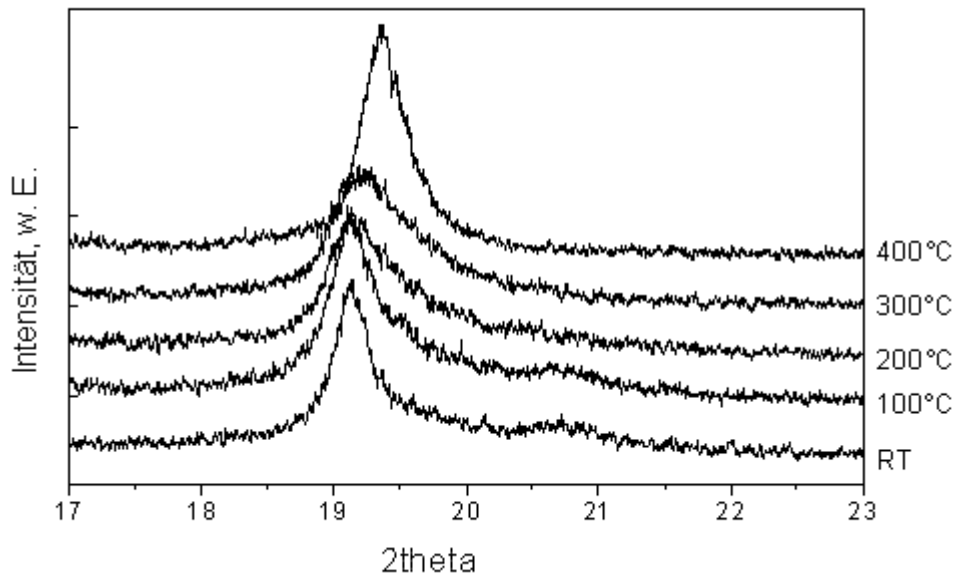


Abb. 4.7: Synchrotrondiffraktogramm einer unbehandelten Pulverprobe zwischen Raumtemperatur und 400 °C.

Die für die Austenitisierung charakteristische Verschiebung des Hauptreflexes von $2\theta = 19,2^\circ$ nach $2\theta = 19,5^\circ$ ist erst bei 400 °C zu erkennen. Erst bei dieser hohen Temperatur ist die Austenitbildung abgeschlossen. Für spannungsfreie Proben wurde bei dieser Zusammensetzung ($\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{30}\text{Ga}_{20}$) eine martensitische Übergangstemperatur von etwa 100 °C ermittelt. Daher müssen in den Proben starke Eigenspannungen vorhanden sein, die die Übergangstemperatur gemäß der o. g. Clausius-Clapeyron-Gleichung verschieben. Die hier verwendete Probe wurde allerdings mit einer Kugelmühle gemahlen. Dabei sind die eingetragenen Spannungen höher als bei der manuellen Methode, die sonst angewendet wurde. Dennoch lassen sich die Erkenntnisse auf die anderen Pulverproben übertragen. So reichte die Wärmebehandlung bei maximal 150 °C nicht aus, die Probe komplett zu austenitisieren und nur der austenitisierte Teil kann in 7M – Martensit umwandeln.

Eine Messung von Eigenspannungen an Pulverproben ist über die Williamson – Hall – Analyse möglich. Diese gibt die Möglichkeit, Korngröße und Gitteraufweitung zu unterscheiden, die beide zur Reflexbreite beitragen. Analysiert werden hierbei die Breite und die Positionen der Reflexe. Daraus können die Kristallitgröße und die Dehnung ermittelt werden. Dies geschieht über folgenden Zusammenhang:

$$\beta/\cos\theta = \lambda/d + \langle\epsilon\rangle 4\sin\theta.$$

β ... Reflexbreite (Halbwertsbreite)

$\langle\epsilon\rangle$...mittlere Dehnung (Betrag)

θ ... Beugungswinkel

d ... Kristallitgröße

λ ... Wellenlänge

Die so ermittelte elastische Dehnung stammt aus den Eigenspannungen. Da diese nur qualitativ betrachtet werden sollen, ist eine Auswertung der Dehnungen ausreichend. Die Ergebnisse (s. Abb. 4.8) wurden während des Aufheizens erhalten.

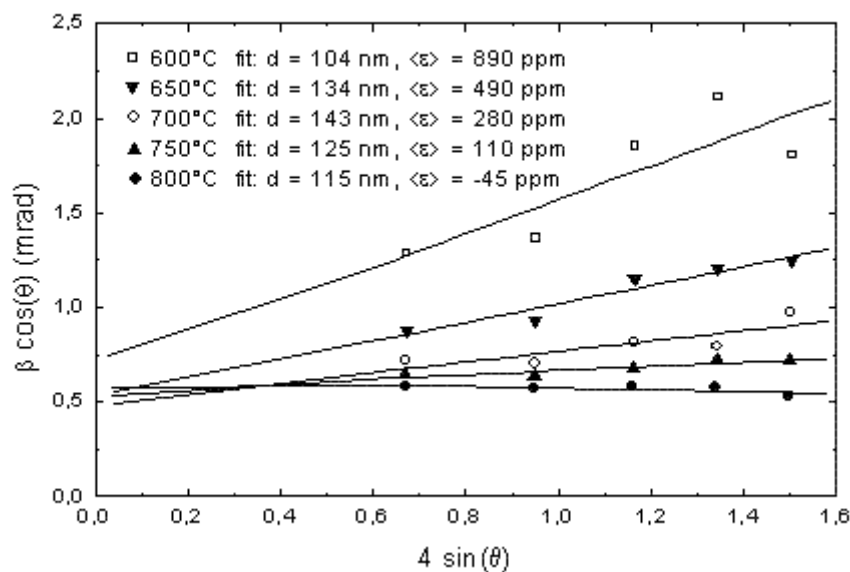


Abb. 4.8: Williamson – Hall – Analyse der Synchrotron - Diffraktogramme zwischen 800 °C und 600 °C. Die Achsenabschnitte auf der y-Achse sind ein Maß für die Korngröße, die Anstiege der Regressionsgeraden sind ein Maß für die Dehnung.

Der Fehler bei dieser Analyse ist relativ groß (die Abweichung der Punkte von der Geraden). Die Gründe dafür sind zum einen die Annahme einer gleichen Dehnung in alle Richtungen und zum anderen die Anisotropie der elastischen Konstanten, die bei gleicher Spannung unterschiedliche Dehnungen verursachen. Die Fitgeraden schneiden die y-Achse alle etwa im gleichen Punkt. Die Korngröße ändert sich während des Versuchs nicht. Dafür ist im Anstieg der Geraden eine deutliche Änderung zu sehen. Kann zu Beginn des Experimentes bei 600 °C noch eine Dehnung von 890 ppm festgestellt werden, sinkt diese immer weiter ab und ist bei 800 °C nicht mehr messbar.

Beim Abkühlen der Probe ist die Dehnung immer nahe Null. Es bauen sich also während des Abkühlvorganges keine messbaren inneren Spannungen auf.

Somit ist der Abbau von Spannungen durch die Wärmebehandlung nachgewiesen. Thermische intrinsische Spannungen sind ausgeschlossen, da diese im Abkühlverlauf hätten sichtbar sein müssen.

Die Synchrotronuntersuchungen bestätigen zwei Aussagen. Erstens wird die Umwandlungstemperatur des NM – Martensits, wenn er durch Mahlen entstanden ist, deutlich nach oben gesetzt, die Phasenumwandlung ist erst bei 400 °C abgeschlossen. Zweitens werden im Temperaturbereich zwischen 600 °C und 800 °C tatsächlich Spannungen abgebaut. Dies erklärt zunächst, warum beim Heizen auf 150 °C und folgendem Abkühlen nicht nur 7M – Martensit entsteht. Die Phasenumwandlung war noch nicht vollständig. Außerdem war der entstehende Austenit noch stark verspannt, was die Bildung von NM statt 7M beim Abkühlen ermöglicht. Die Eigenspannungen verhindern auch die sofortige Rückumwandlung von NM in 7M direkt nach dem Mahlen (s. S. 31).

Die am Hasylab untersuchte Probe wandelte nach dem Spannungsabbau ebenfalls in den 7M – Martensit um. Ein Wärmebehandlungsschritt zum Abbau von Eigenspannungen ist also notwendig für die Präparation von 7M – Proben.

Der Einfluss von Antiphasendomänen kann nicht bestimmt werden, da sich diese einer direkten Beobachtung entziehen. Eine solche Beobachtung könnte im Dunkelfeld – TEM durchgeführt werden, aber die Streuquerschnitte der beteiligten Atomsorten sind im System Ni-Mn-Ga nicht verschieden genug voneinander. Dieser geringe Unterschied, der durch die nahe zusammenliegenden Ordnungszahlen der Elemente bedingt ist, verhindert die Beobachtung des Überstrukturefflexes, der beim Übergang von B₂ nach L₂₁ sichtbar werden sollte und damit auch die Dunkelfeldabbildung.

Einstellung anderer Strukturen

Die 5M – Struktur bietet den Vorteil, dass die Zwillingsgrenzen in dieser Struktur leichter beweglich sein sollten (s. Abschnitt 4.4.3). Außerdem ist die magnetisch erzeugbare mechanische Spannung höher. Der Nachteil an dieser Struktur ist eine Ab-

senkung der Martensittemperatur. Sowohl die Martensittemperatur als auch die Kristallstruktur hängen von der Zusammensetzung ab.

Wie in den Grundlagen bereits aufgeführt, ergibt sich also die größte Veränderung der Martensittemperatur, wenn Nickel durch Gallium ersetzt wird (s. Tabelle 2). Dies wurde experimentell genutzt, um eine Legierung zu erhalten, die bei Raumtemperatur austenitisch ist. Dies gelang durch Ersatz von 2 % Ni durch 2 % Ga. So wurde die martensitische Umwandlungstemperatur von 100 °C auf -10 °C gesenkt. Dieser experimentelle Befund bestätigt die Gültigkeit der Gleichung von Jin et al. [Jin02] für den gewählten Zusammensetzungsbereich. So konnte eine Legierung für Vergleichszwecke verwendet werden, die bei Raumtemperatur austenitisch ist. Um eine Legierung zu erhalten, die bei Raumtemperatur die 5M – Struktur hat, wurden nach einer Arbeit von Lanska et al. [Lan04] die Strukturdaten ausgewertet und das c/a – Verhältnis als Funktion der Valenzelektronenkonzentration e/a ermittelt (Abb. 4.9). (Strukturdaten entnommen aus [Wir97, Che98, Lik00, Pon00, Lik01, Soz01, Ull00, Hec02, Mac02, Soz02, Gla03, Ma03, Mog03, Jia04, Lan04, Mel04]) Die in Abb. 4.9 für die horizontale Achse verwendete Valenzelektronenkonzentration e/a ist zusammensetzungsabhängig und wird anhand der Elektronenkonfiguration für freie Atome ermittelt (Ni $4s^2 3d^8$, Mn $4s^2 3d^5$, Ga $4s^2 p^1$). Damit gilt:

$$e/a = 10x_{Ni} + 7x_{Mn} + 3x_{Ga}.$$

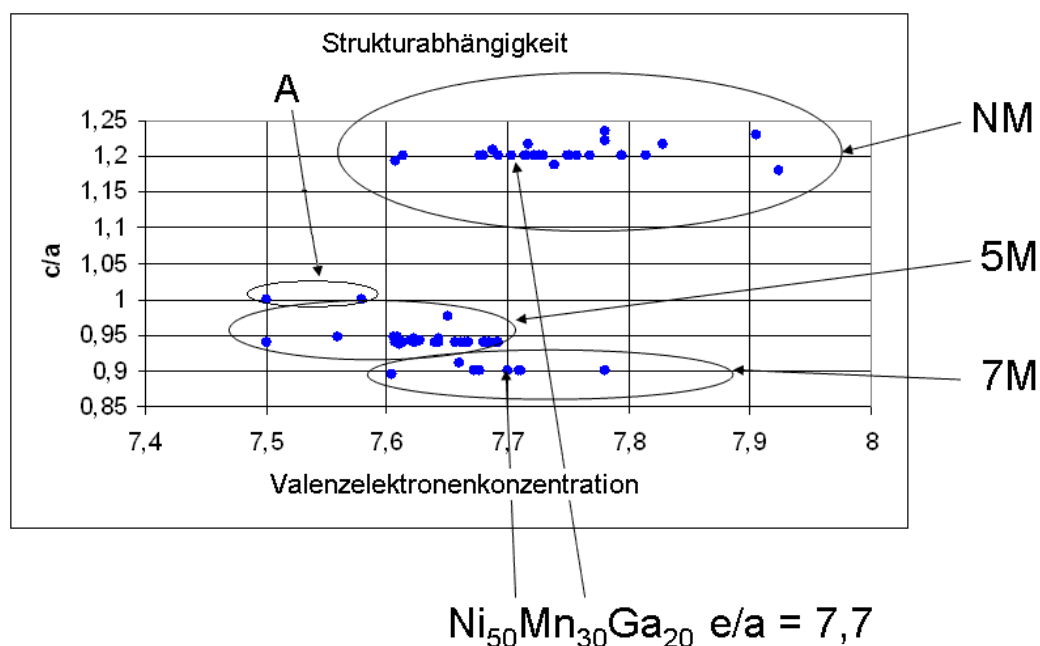


Abb. 4.9: Gitterkonstantenverhältnis c/a über Valenzelektronenkonzentration e/a als Maß für die Zusammensetzungsabhängigkeit der Struktur bei Raumtemperatur.

Wenn in der Literatur nur der Strukturtyp, nicht aber die genauen Gitterkonstanten angegeben waren, wurden für die NM – Struktur $c/a = 1,2$, für die 7M – Struktur $c/a = 0,9$ und für die 5M – Struktur $c/a = 0,94$ gesetzt. War die Probe bei Raumtemperatur austenitisch, wurde bei $c/a = 1$ ein Punkt eingetragen.

Diese Darstellung stützt zunächst die Koexistenz der NM – und 7M – Struktur für $e/a = 7,7$, der Valenzelektronenkonzentration der Legierung $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{30}\text{Ga}_{20}$, die im vorangegangenen Abschnitt untersucht wurde. Für hohe Valenzelektronenkonzentrationen herrscht die NM – Struktur vor, wohingegen für geringe e/a - Verhältnisse die 5M – Struktur bei RT häufiger auftritt. Die 7M – Struktur existiert im Übergangsbereich.

Soll nun durch Zusammensetzungsvariation der Legierung $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{30}\text{Ga}_{20}$ eine Legierung mit 5M – Struktur erzeugt werden, muss dazu e/a verringert werden, jedoch nur geringfügig. Daher wurde entschieden, ein Prozent Mn durch Ga zu ersetzen ($\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{29}\text{Ga}_{21}$). Diese Vorgehensweise hat den Vorteil, dass das Nickeluntergitter komplett besetzt bleiben kann und das Galliumuntergitter von überschüssigem Mn befreit werden kann. Die damit verringerte antiferromagnetische Kopplung von Mn-Mn Nachbarn sollte die Magnetisierung dieser Struktur erhöhen können. Die Martensittemperatur sollte um ca. 30 K abgesenkt werden. Da $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{30}\text{Ga}_{20}$ bei ca. 90 °C umwandelt, liegt die erwartete Umwandlungstemperatur mit 60 °C immer noch deutlich über Raumtemperatur.

Die Umwandlungstemperatur wurde für die Legierung $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{29}\text{Ga}_{21}$ mit etwa 55 °C experimentell mittels DSC bestimmt. Verschiedene Wärmebehandlungen wurden auch hier durchgeführt. Sowohl an gemahlenen als auch an angelassenen Proben stellt sich die 5M – Struktur ein. Sie ist deutlich weniger von der Wärmebehandlung abhängig als die 7M – Struktur der Legierung $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{30}\text{Ga}_{20}$. Nach jeder Wärmebehandlung wurde am Pulver die 5M – Struktur nachgewiesen. Auch am unbehandelten Pulver ist die 5M – Struktur zu erkennen, lediglich der Untergrund ist erhöht und die Höhen der Reflexe weichen von der des geglähten Pulvers ab. Die Diffraktogramme sind in Abb. 4.10 dargestellt.

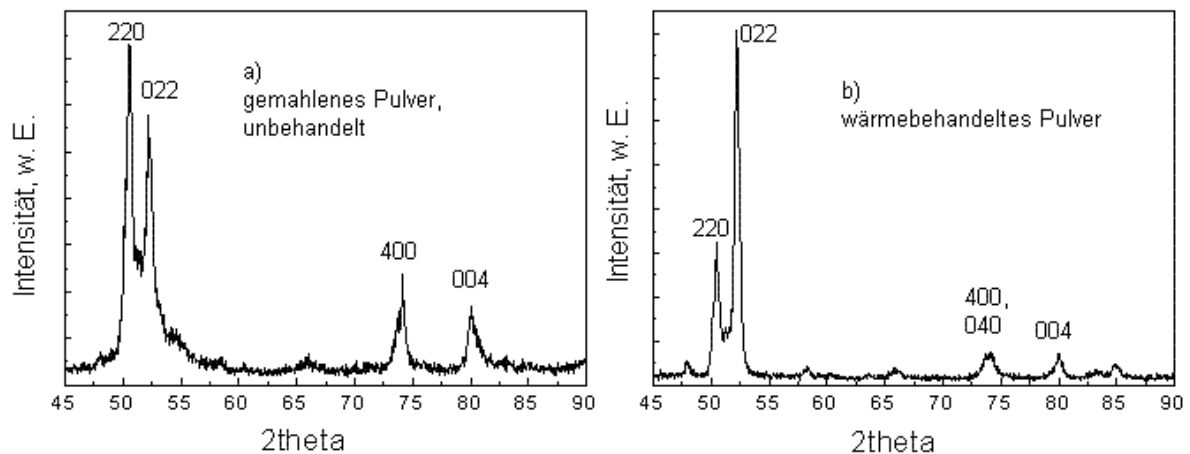


Abb. 4.10: Unbehandeltes (a) und wärmebehandeltes Pulver (500 °C, 5 min, b) der Zusammensetzung $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{29}\text{Ga}_{21}$. Die Proben zeigen 5M – Struktur.

Ein weiteres Merkmal, das bei allen Proben mit 5M – Struktur auftritt, ist der Unterschied in den Gitterkonstanten a und b . Eine echte Aufspaltung von (400) und (040) ist zwar nicht zu erkennen, jedoch ist der Reflex deutlich breiter als die anderen. So kann dieser Reflex als Überlagerung zweier dicht nebeneinander liegender Reflexe angesehen werden. Die Struktur ist damit nicht mehr exakt tetragonal, sondern orthorhombisch, wenngleich der Unterschied in a - und b - Achse deutlich geringer ausfällt als der zur c -Achse. Er liegt bei etwa einem halben Prozent, im Gegensatz zu ca. 6 % Unterschied zur c -Achse. So unterscheidet sich auch die „Tetragonalität“, also das c/a oder c/b - Verhältnis, je nachdem, ob sie auf die linke oder rechte Flanke des {400} – Reflexes bezogen wird. Sie liegt für $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{29}\text{Ga}_{21}$ bei Raumtemperatur bei 6,2 % bzw. 6,7 %.

So können Proben hergestellt werden, die bei Raumtemperatur in genau einer der drei bekannten Martensitstrukturen und auch im austenitischen Zustand vorliegen. In Tabelle 4 sind die Herstellungsvorschriften zusammengefasst. Die Homogenisierungsglühung (1000 °C, 48 h) ist in jedem Fall durchgeführt worden.

Tabelle 4: Herstellungsvorschriften für alle drei martensitischen und die austenitische Struktur im System Ni-Mn-Ga

Struktur	Herstellungsvorschrift
NM	Zusammensetzung $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{30}\text{Ga}_{20}$, zu Pulver gemahlener Ingot
7M	Zusammensetzung $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{30}\text{Ga}_{20}$, Wärmebehandlung (WB) 600 °C 14 h
5M	Zusammensetzung $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{29}\text{Ga}_{21}$, WB 500 °C – 600 °C für 5 min – 48 h
Austenit	Zusammensetzung $\text{Ni}_{48}\text{Mn}_{30}\text{Ga}_{22}$, nur Homogenisierungsglühung

Für die Herstellung der Proben, die thermomechanisch trainiert werden sollen, wird die Wärmebehandlung bei 600 °C für 14 h dennoch durchgeführt, um Eigenspannungen abzubauen. Dies soll helfen, die sich bildenden Zwillingsgrenzen beweglicher zu machen.

4.2 Anisotropie der thermischen Ausdehnung

Die thermische Ausdehnung von metallischen Legierungen liegt in der Regel zwischen 5 und 50 ppm/K. Für eine allgemeine Abschätzung gilt die Grüneisen-Regel [Sch01]. Diese besagt, dass sich Metalle vom Nullpunkt bis zum Schmelzpunkt um 1 bis 2 % ausdehnen. Diese allgemeine Regel erfasst jedoch nicht die mögliche Anisotropie der thermischen Ausdehnung. Tatsächlich kann die thermische Ausdehnung entlang verschiedener Gitterrichtungen unterschiedlich sein. Aus Symmetriegründen kann die thermische Ausdehnung jedoch nur anisotrop sein, wenn eine nichtkubische Struktur vorliegt. Im Gegensatz dazu können in kubischen Strukturen zum Beispiel die elastischen Konstanten anisotrop sein.

Die martensitische $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{30}\text{Ga}_{20}$ – Phase wurde mit Synchrotronstrahlung untersucht (s. Abschnitt 4.1). Aus den {400} – Reflexen können die Gitterkonstanten und deren Temperaturabhängigkeit ermittelt werden. Die Probe wurde von 800 °C auf Raumtemperatur abgekühlt und dann nochmals auf 130 °C aufgeheizt und wieder abgekühlt (s. Abb. 4.6). So lagen für jede Temperatur 3 Messwerte vor, über die gemittelt werden kann. In Abb. 4.11 sind die Gitterkonstanten im Temperaturbereich zwischen 30 °C und 70 °C dargestellt.

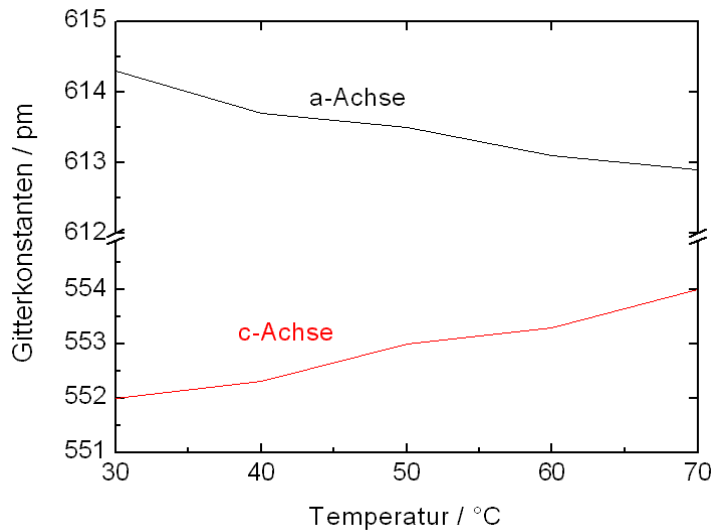


Abb. 4.11: Thermische Ausdehnung der Gitterkonstanten a und c im 7M – Martensit.

Die hier nicht dargestellte Gitterkonstante b ändert sich nicht sehr stark mit der Temperatur, d. h. im Bereich eines normalen Metalls mit $9 \cdot 10^{-6} / \text{K}$. Die beiden anderen Gitterkonstanten hingegen sind stark temperaturabhängig. Lineare Regressionsgeraden (in Abb. 4.11 nicht dargestellt) ergeben einen thermischen Ausdehnungskoeffizienten von $8,9 \cdot 10^{-5} / \text{K}$ für die Gitterkonstante c und $-5,4 \cdot 10^{-5} / \text{K}$ für die Gitterkonstante a. Die thermische Ausdehnung ist damit betragsmäßig um einen Faktor 5 – 10 größer, als man für Metalle und Legierungen erwarten würde. Da sich a-Achse und c-Achse mit unterschiedlichem Vorzeichen ändern, ändert sich das c/a-Verhältnis ebenfalls mit der Temperatur. Dieses Verhalten wurde von Heczko et al. für die Legierung $\text{Ni}_{49,7}\text{Mn}_{29,1}\text{Ga}_{21,2}$ (5M) festgestellt [Hec03]. Für die polykristallinen Legierungen in dieser Arbeit ist zu beachten, dass bei nicht perfekter Textur an den Korngrenzen Spannungen durch die unterschiedliche thermische Ausdehnung entstehen. Solche thermischen Spannungen können durch Zwillingsbildung im Martensit abgebaut werden. Die so gebildeten Zwillingsgrenzen sind dann schwer zu bewegen, da sie das Zusammenpassen an den Korngrenzen sicherstellen.

4.3 Orientierung der texturierten Proben

Die Proben werden durch gerichtete Erstarrung hergestellt. Die Untersuchung der Textur wird hier röntgenographisch durchgeführt, da dieses Verfahren für die martensitische Struktur einfacher auswertbar ist als EBSD (electron back scatter diffraction).

Im Gusszustand zeigen die Proben eine [100] – Fasertextur entlang der Probenlängsachse, also der Erstarrungsrichtung. Die Gussproben werden bei 1000 °C für 48 h homogenisiert. Dabei ändert sich die Textur. Eigentlich findet eine Riesenkorngbildung statt, so dass nach der Glühung nur noch wenige Körner auf dem Querschnitt einer solchen Probe vorhanden sind. Die Orientierung dieser Körner wurde röntgenographisch bestimmt. Die Indizierung findet in der kubischen Kristallstruktur (Austenit) statt. Daher braucht der Variantenzerfall und die Aufspaltung der Reflexe durch Zwillingsbildung nicht beachtet zu werden. Die feste Orientierungsbeziehung zwischen Martensit und Austenit ermöglicht diese Vereinfachung. Die wahren Winkel verschieben sich zwar ein wenig und auch die Orientierungsdifferenz ϕ zwischen zwei Zwillingen ändert sich nicht um exakt 90°. Der genaue Winkel ϕ kann über folgende Beziehung berechnet werden (s. Abb. 2.4)

$$\phi = 2 \arctan (c/a).$$

$$\rightarrow \phi_{5M} = 86,0^\circ (c/a = 0,933), \phi_{7M} = 83,7^\circ (c/a = 0,896)$$

In Abb. 4.12 sind zwei Polfiguren dargestellt. Abb. 4.12a zeigt eine Überlagerung einer 7M- (ohne Überstrukturreflexe) und einer L2₁-Polfigur, wobei die (110)-Reflexe übereinander gelegt wurden. Die Darstellung zeigt, dass die Reflexe tatsächlich beinahe überlappen. Abb. 4.13b zeigt einen Überlapp von (100)- und (110)- Polfigur. Der blaue Ring markiert das Ende des Messbereiches. Alle Reflexe gehören zur selben Orientierung. Also war der betrachtete Messbereich offenbar einkristallin, jedoch in mehrere Varianten zerfallen. Es handelt sich also um akkomodierten Martensit, wie er sich ohne Einwirkung von außen bildet.

Aus diesem Gusskörper wurde eine Probe so herausgeschnitten, dass die Hauptachsen des Würfels mit den <100> – Achsen der gemessenen Polfigur übereinstimmen.

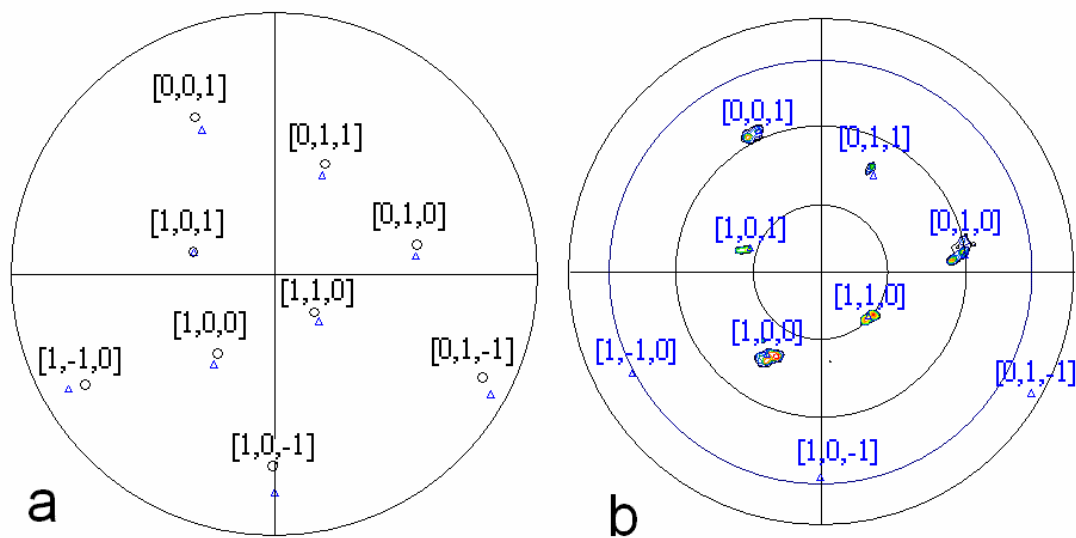


Abb. 4.12: 7M Martensit, a) (100) und (110) – Polfigur von 7M (ohne Modulation) und $L2_1$ -Struktur, b) gemessene (100) und (110) - Polfigur, indiziert in $L2_1$.

Um eine Probe orientiert herauszuschneiden, ist eine Eindrehung der Probe auf einem Goniometerkopf notwendig. Außerdem muss die Orientierung für jede Probe einzeln bestimmt werden. Daher wurde versucht, die Fasertextur im Gusskörper zu erhalten. Dies gelang, indem der feinkristalline Bereich abgetrennt wurde, der sich am Fuß des Gusskörpers während der Erstarrung bildet (s. 3.3). Wird der Zylinder mit abgetrenntem Fuß homogenisiert, wachsen zwar die Körner, aber ihre Textur ändert sich nicht. Von einer so hergestellten und homogenisierten Probe wurden Scheiben abgeschnitten und deren Textur untersucht. Es ergeben sich die zu erwartenden Bilder für eine $[100]$ – Fasertextur (Abb. 4.13).

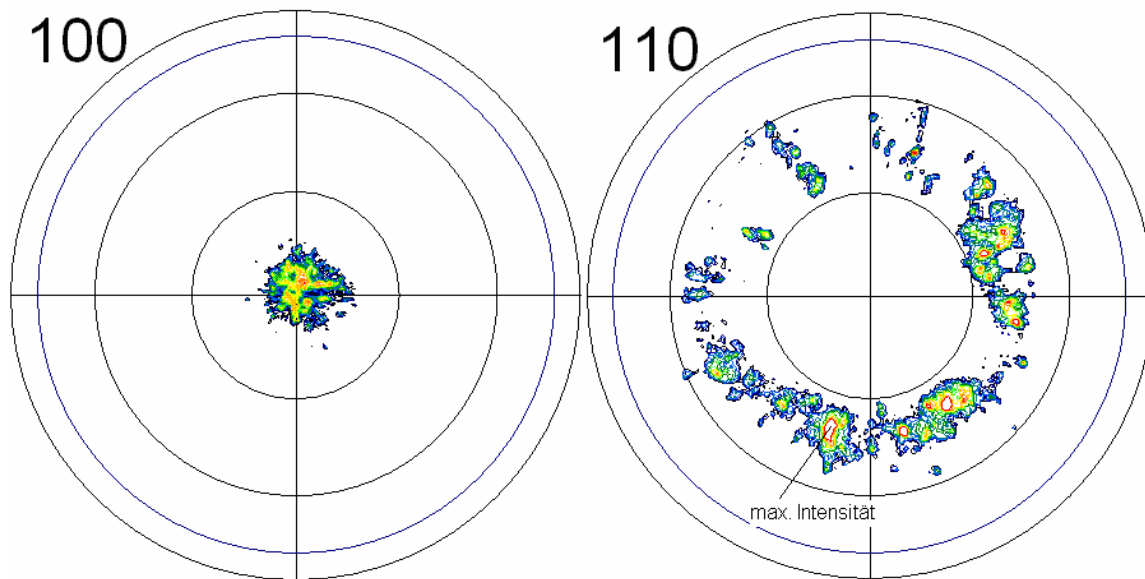


Abb. 4.13: Polfiguren einer gerichtet erstarrten Probe, hier 5M – Martensit.

Wie aus der (110)- Polfigur zu sehen ist, sind die anderen Richtungen nicht vollständig gleichmäßig verteilt. Daher wurde die Richtung der maximalen Intensität gewählt, und parallel bzw. senkrecht dazu wurden die Würfelkanten herausgearbeitet. Die Richtung muss nicht nochmals geändert werden, da die Projektion des {110}-Poles auf die Probenoberfläche einer $\langle 100 \rangle$ -Richtung entspricht.

Die so herausgearbeiteten Würfel wurden für das mechanische Training verwendet.

4.4 Mechanisches und Magnetomechanisches Training

4.4.1 Magnetomechanisches Training an Einkristallen

Die Verwendung von Einkristallen erlaubt die Untersuchung des Verlaufes der Zwillingspannung bei magnetomechanischer Belastung an einer Probe, die bereits magnetische Dehnung durch Zwillingsgrenzenbewegung zeigt. Eine solche Probe wurde vom Fraunhofer IWU zur Verfügung gestellt. Es handelt sich dabei um eine Probe mit 5M – Struktur im einvariantigen Zustand, die mechanisch oder magnetisch komplett reorientiert werden kann, sodass die volle kristallographische Dehnung von etwa 6 % zu beobachten ist. Die ersten Versuche waren das wiederholte Drücken, um die Probe komplett zu entzwillingen und sie dann mithilfe eines senkrecht dazu angelegten Magnetfeldes wieder in den Ausgangszustand zurückzusetzen. Die Veränderung der Zwillingspannung soll hierbei untersucht werden. In Abb. 4.14 ist der Versuchsablauf skizziert und die erwartete Kraft-Verformungskurve dargestellt.

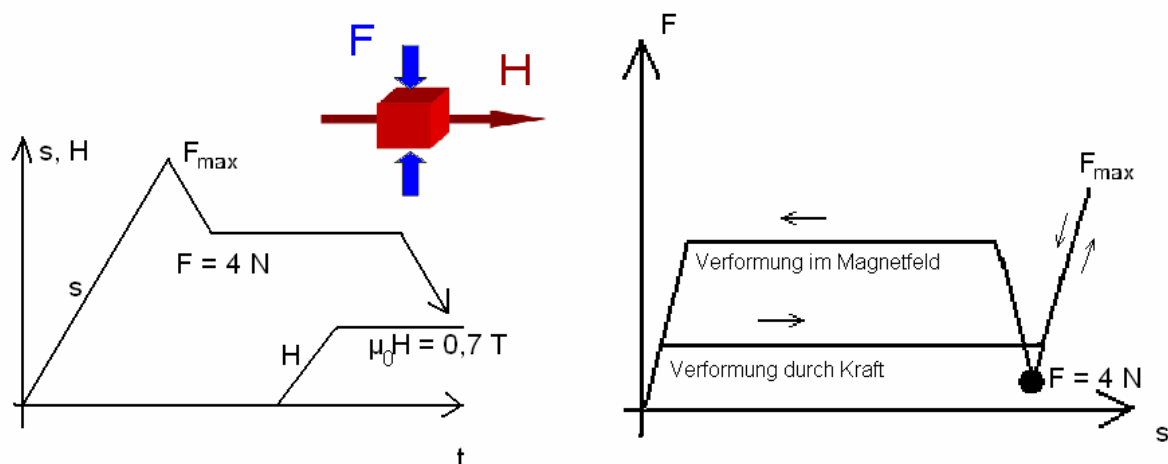


Abb. 4.14: Versuchsablauf für magnetomechanische Charakterisierung und erwartete Kraft-Verformungskurve für einen Einkristall.

Die Vorgeschichte der einkristallinen Referenzprobe ist nicht genau bekannt. Es ist jedoch bekannt, dass sie vor den Untersuchungen in der Prüfmaschine mehrfach manuell, also mehr oder weniger unkontrolliert, zusammengedrückt wurde. Nach Aussagen von R. C. O'Handley [Han05] verschlechtert dies das magnetomechanische Verhalten.

Diese Versuche werden Weg-kontrolliert durchgeführt. Zuerst wird die Probe ohne äußeres Magnetfeld zusammengedrückt, bis eine Spannung von 6 MPa erreicht wird

(Abb. 4.15). Dann wird die Probe soweit entlastet, bis die Stempel der Prüfmaschine die Probe nur noch mit etwa 4 N (= 0,26 MPa) belasten. Diese geringe Last ist nötig, um eine Bewegung der Probe im Magnetfeld zu verhindern. Dann wird das Magnetfeld angelegt (ca. 0,7 T). Während des Hochfahrens des Magnetfeldes vergrößert sich der Druck auf die Stempel. Dies ist die magnetisch erzeugbare Spannung, wie sie in Abschnitt 2.2 beschrieben wurde. Dann werden die Stempel der Prüfmaschine Weg-kontrolliert auseinander gefahren. Dabei wird der Weg – Kraft – Verlauf aufgenommen, woraus Spannungen und Dehnungen berechnet werden. Dieser Vorgang wurde mehrmals wiederholt. Diese Versuchsführung ermöglicht die Aufnahme der Aktorkennlinie (Kraft über Verformungsweg) im angelegten äußeren Feld.

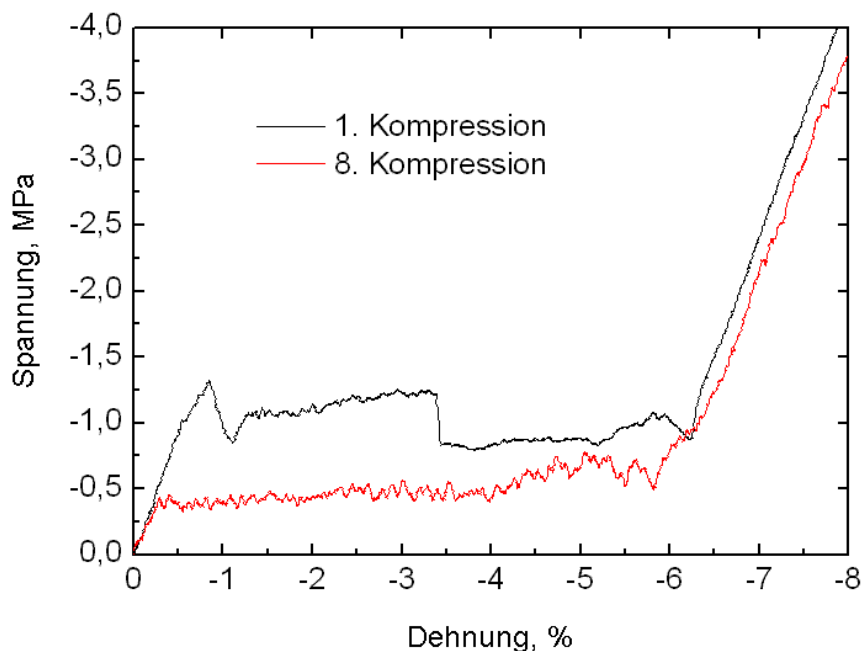


Abb. 4.15: Absenkung der Zwillingsspannung durch wiederholte Kompression des Einkristalls.

Bei wiederholten Kompressionen fällt die Zwillingspannung mit der Zyklenzahl deutlich ab. Waren in der 1. Kompression noch etwa 1 MPa nötig, um die Zwillingsgrenzen zu bewegen, so sinkt diese Spannung auf etwa 0,5 MPa im 8. Zyklus ab (Abb. 4.15). Diese Reduktion der Zwillingspannung zeigt, dass ein Training durch wiederholte Zwillingsgrenzenbewegung möglich ist. Dadurch verringert sich die Spannung, bei der sich die Zwillingsgrenze bewegt, die anfängliche Überhöhung der Spannung bis ca. 1,5 MPa verschwindet sogar ganz. Die Reduktion der Zwillingspannung liefert die Motivation, auch in Polykristallen die Zwillingspannung durch mehrfache Bewegung der Zwillingsgrenzen zu senken. Da die Polykristalle, jedenfalls anfänglich, keine magnetisch induzierte Zwillingsgrenzenbewegung zeigen, muss auch die

Rückstellung mechanisch erfolgen. Um die Möglichkeit einer (gut zu automatisierenden) Zug – Druck – Wechselbelastung zu testen, wurde die bereits trainierte Einkristallprobe in die in Abb. 4.16 dargestellte Versuchseinrichtung eingeklebt. In diesem Versuchsaufbau wurde die Dehnung der Probe direkt über einen Dehnungsaufnehmer gemessen, um Fehler durch den Klebstoff zu vermeiden, die bei einer Messung über die Stempelbewegung unvermeidlich wären. Der Klebstoff verformt sich bei Belastung und die Zwillingsgrenze kann sich möglicherweise nicht an der Grenzfläche zwischen Probe und Klebstoff bewegen, wenn dieser zu hart ist. Eine exemplarische zyklische Spannungs – Dehnungskurve ist in Abb. 4.17 dargestellt.

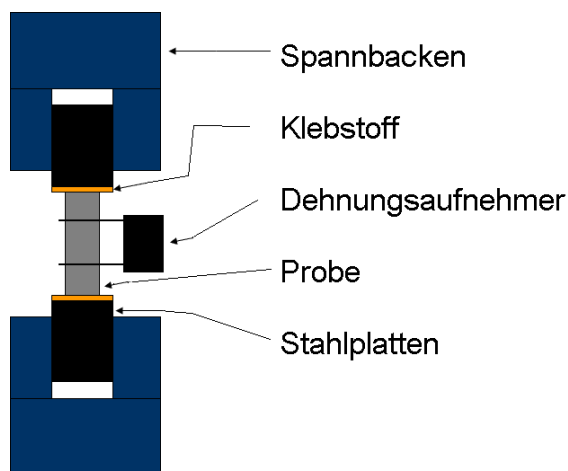


Abb. 4.16: Aufbau des Zug - Druck - Tests.

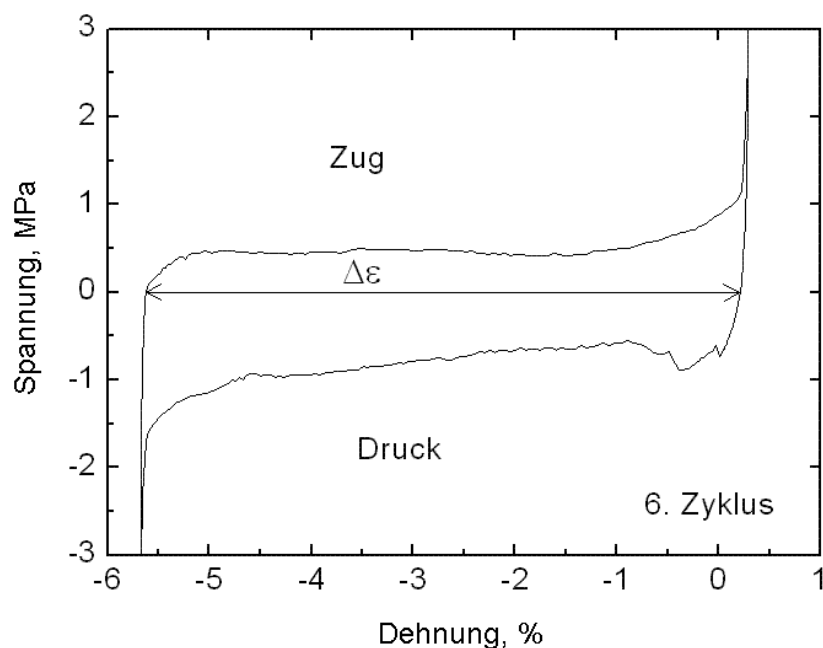


Abb. 4.17: Zyklische Spannungs – Dehnungskurve einer einkristallinen Referenzprobe.

Nach etwa 10 Zyklen beginnt diese Dehnung von 5,84 % an abzusinken, wobei sich die Zwillingsspannung nicht ändert. Die Dehnung $\Delta\epsilon$ ist über der Zyklenzahl in Abb. 4.18 aufgetragen und ist jeweils die Differenz der Dehnungswerte beim Nulldurchgang der Kraft von Druck nach Zug und umgekehrt.

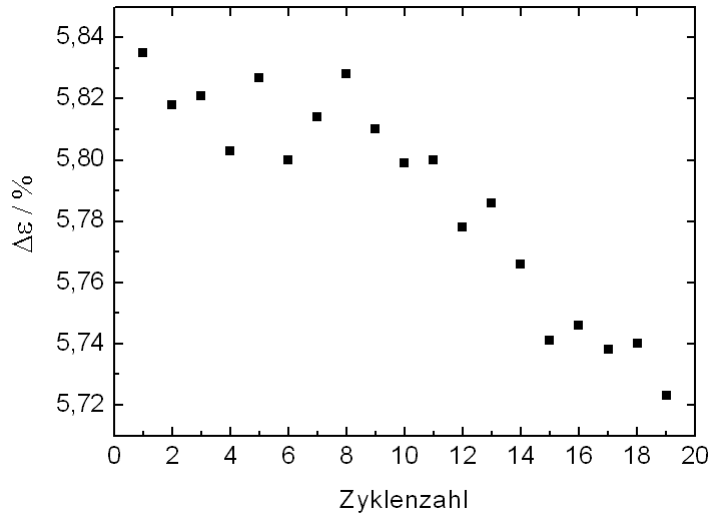


Abb. 4.18: Dehnungsabfall bei zyklischer Zug – Druck – Belastung.

Da sich die Dehnung immer weiter verringert, ist dieser Weg für ein mechanisches Training nicht gangbar. Außerdem ist die durch den Klebstoff begrenzte Maximalkraft zu gering, um Polykristalle zu trainieren. Statt dessen werden aufeinander folgende Druckbelastungen entlang mehrerer Richtungen angewandt.

4.4.2 Mechanisches Training an polykristallinen 7M – Proben

Die Proben mit 7M – Struktur wurden aus der Legierung $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{30}\text{Ga}_{20}$ hergestellt (s. Struktureinstellung). Um an diesen ein mechanisches Training durchführen zu können, wurden annähernd würfelförmige Proben hergestellt. Diese erlauben die Kompression entlang verschiedener Achsen und somit eine Versuchsführung, die nur aus Druckversuchen besteht. Nachteilig ist, dass bei Druckversuchen die Druckachse eigentlich länger als die beiden anderen sein soll, um die Folgen der Reibung an den Druckstempeln zu vermindern, die die Querdehnung behindert. So ist während des Trainings ein zusätzlicher Kraftbetrag aufzubringen, um eben diese Reibungskräfte zu überwinden.

Es gibt grundsätzlich zwei verschiedene mögliche Ansätze zum mechanischen Training der Proben, die Kompression entlang zwei oder entlang aller drei Achsen. Bei der zweiachsigen Kompression wird eine Zwillingsgrenze hin- und herbewegt, die im Idealfall zu beiden Achsen im Winkel von 45° liegt. Diese Versuchsführung kommt dem magnetomechanischen Training der Einkristalle am nächsten. Sie aktiviert aber nur die Zwillingsysteme, die entsprechend orientiert sind. Das ist erfüllt, wenn die Normale der Zwillingsebenen in der Ebene liegt, die durch die beiden Druckrichtungen aufgespannt wird.

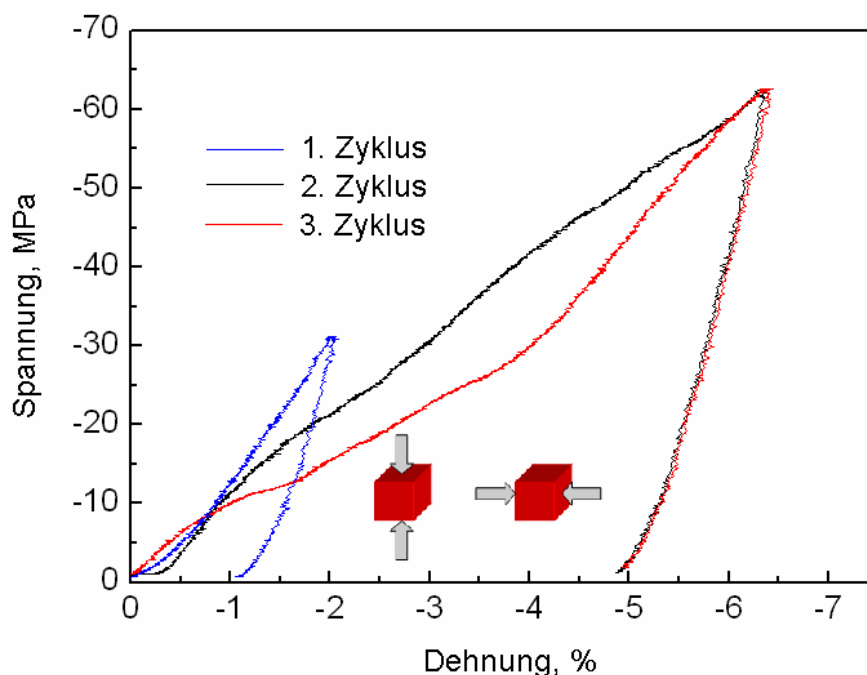


Abb. 4.19: Zyklische Kompression entlang zweier Achsen. Dargestellt ist jeweils eine Kompression pro Zyklus. Die Skizze unter der Kurve symbolisiert einen zweiachsigen Trainingszyklus.

Ein Zyklus bei diesem Training entspricht einer Kompression in x-Richtung und einer in y-Richtung. In Abb. 4.19 sind nur die Kompressionen entlang der x-Richtung gezeigt, um die Darstellung einfacher zu gestalten. Diese Richtung x ist parallel zur früheren Erstarrungsrichtung. Zwischen dem zweiten und dritten Zyklus nimmt die Dehnung nicht weiter zu, lediglich die Spannung zur Bewegung der Zwillingsgrenzen nimmt ab. Im darauf folgenden Zyklus brach die Probe, sodass sie nicht mehr verwendet werden konnte. Beim Training anderer Proben nach dem gleichen Schema wurde eine Verschlechterung mit zunehmender Versuchsdauer beobachtet. Verschlechterung bedeutet hier eine Erhöhung der Zwillingsspannung oder eine geringere Dehnung.

Die Verringerung der Dehnung bei dieser Versuchsführung liegt an der Orientierung der Zwillingsysteme. Denn wenn die Probe entlang einer Richtung (x) gedrückt wird, kann die Querdehnung je nach Lage des Zwillingsystems in beide dazu senkrecht stehenden Richtungen erfolgen (y, z). Es kann jedoch nur der Teil zurückgestellt werden, der parallel zu der zweiten willkürlich gewählten Richtung liegt (oben y genannt). Abbildung 4.20 veranschaulicht die Orientierung der Zwillingsysteme bei Fasertextur.

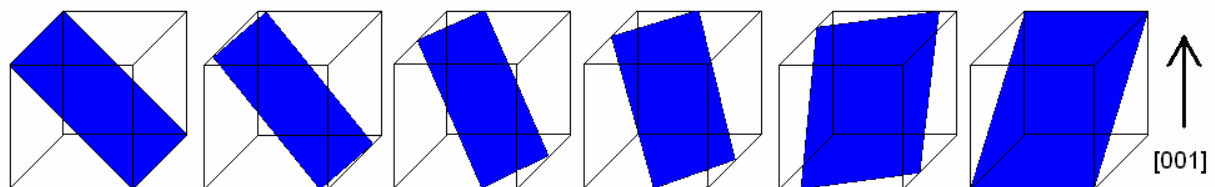


Abb. 4.20: Lage der (101) - Zwillingssebene bei [001] – Fasertextur im Probekörper. Die Zwillingssebene ist schematisch in Bezug auf das Probenkoordinatensystem (Würfel) dargestellt.

Aufgrund der nicht zufriedenstellenden Ergebnisse in diesem Trainingsprogramm wurde dazu übergegangen, die weiteren Proben entlang aller drei Achsen zu drücken. Der Vorteil ist die Aktivierung aller Zwillingsysteme beliebiger Orientierungen unter Berücksichtigung der zugehörigen Schmidfaktoren. Der Schmidfaktor m stellt die tatsächlich an einer Zwillingsgrenzenversetzung wirkende Scherspannung τ mit der außen an der Probe angreifenden Zug- oder Druckspannung σ gemäß ihrer geometrischen Projektion in Relation (Abb. 4.21):

$$\tau = \sigma \cos\psi \cos\varphi = \sigma m$$

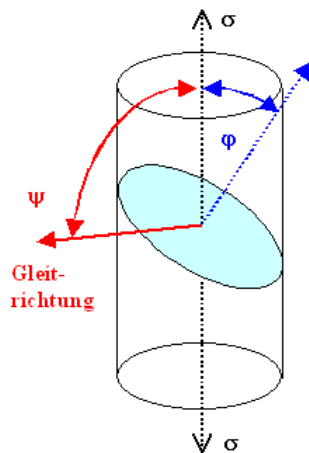


Abb. 4.21: Darstellung der geometrischen Projektion der Zugspannung σ auf die Gleitebene ($\cos\varphi$) und die Gleitrichtung ($\cos\psi$). Die Schubspannung τ wirkt entlang der Gleitrichtung.

Ein Zyklus dieser Art von Training besteht also aus drei Druckversuchen entlang der drei Achsen des Würfels. Jeweils eine ausgewählte Richtung wurde dargestellt, um den Trainingsfortschritt zu beschreiben (Abb. 4.22). Hier kann also die erzielte Dehnung deutlich vergrößert werden, die Zwillingsgrenzen lassen sich immer einfacher verschieben. Die Dehnung ist mit 8 % schon nahe an dem kristallographischen Maximum $\varepsilon = 1 - c/a$ von etwa 10 %.

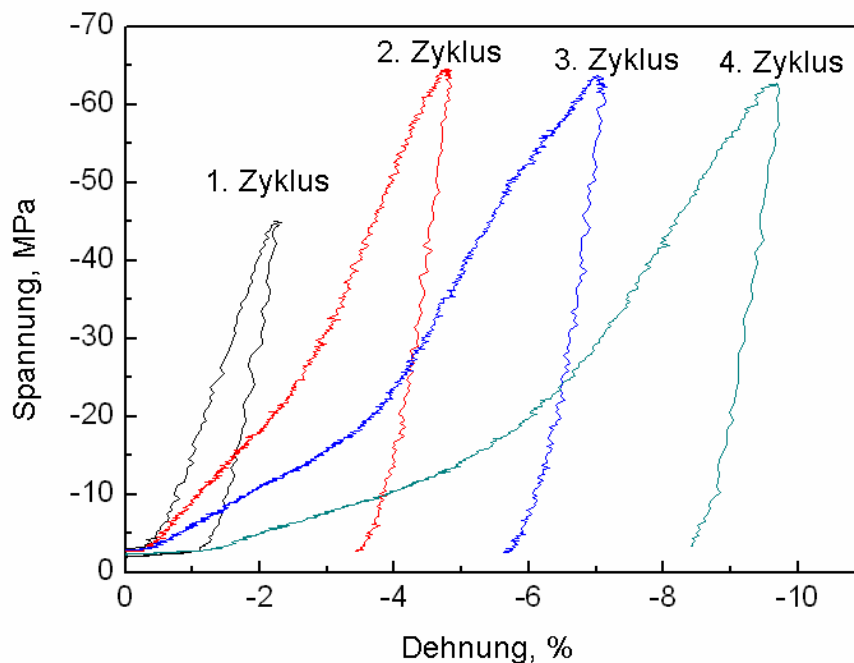


Abb. 4.22: Zyklische Druckbelastung entlang aller drei Raumrichtungen. Die Darstellung zeigt den jeweils ersten Druckversuch im Zyklus.

Durch diese Art der Versuchsführung lässt sich also die Dehnung durch Zwillingsgrenzenbewegung in einer polykristallinen Probe steigern. Das Hauptproblem an den

Proben mit 7M – Struktur ist deren Sprödigkeit, die zum Bruch der Proben führt. So kann nur geschätzt werden, welche Ergebnisse bei mechanisch intakten Proben erzielbar wären. Die Spannungs – Dehnungs – Verläufe trainierter Proben mit 7M – Struktur sind in Abb. 4.23 dem einer untrainierten Probe gegenübergestellt.

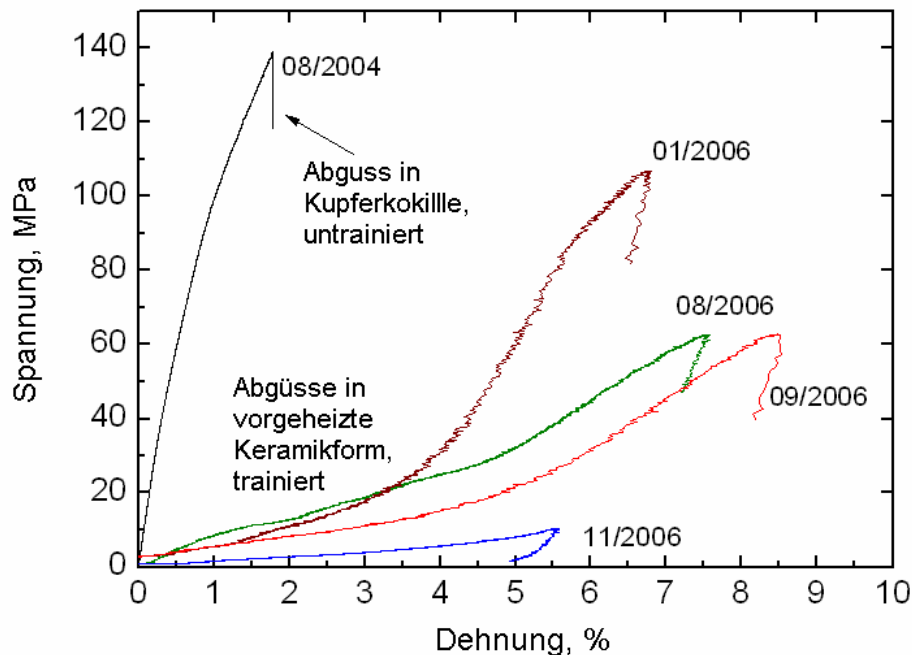


Abb. 4.23: Vergleich mehrerer trainierter mit einer untrainierten Probe. Dargestellt sind bei den trainierten Proben die Spannungs-Dehnungskurven unmittelbar vor dem Bruch der Proben.

Die in die Kupferkokille abgegossene Probe (schwarze Linie) wurde bei 140 MPa auf etwa 1,5 % gestaucht und brach dann spröde. Bei Erwärmung bildete sich die Dehnung zurück. So wurde der Verformungsmechanismus durch Zwillingsgrenzenbewegung verifiziert und der thermische Formgedächtniseffekt konnte nachgewiesen werden. Die gerichtet erstarrten Proben können alle bei kleineren Spannungen auf größere Dehnungen gedrückt werden. Die Beste dieser Proben kann bei einer Spannung von 15 MPa um 5 % in ihrer Höhe reduziert werden. Da diese Spannung immer noch etwa eine Größenordnung zu hoch ist, kann keine magnetisch induzierte Zwillingsgrenzenbewegung erwartet werden ($\sigma_{\text{mag,max}} = 2,1 \text{ MPa}$). Daher wurden die nächsten Versuche an Proben mit 5M – Struktur durchgeführt, die zwar eine kleinere Dehnung haben ($\epsilon_{\text{max}} = 6 \%$), auf die aber eine höhere Spannung im Magnetfeld wirkt ($\sigma_{\text{mag,max}} = 2,6 \text{ MPa}$, Berechnungsvorschrift s. S. 11, Abschnitt 2.2).

4.4.3 Mechanisches Training an polykristallinen 5M – Proben

Die Proben mit 5M – Struktur wurden aus der Legierung $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{29}\text{Ga}_{21}$ hergestellt. Die maximal zu erwartende Dehnung ist in der 5M – Struktur mit 6 % geringer als in der 7M – Struktur, bei der das kristallographisch bedingte Maximum bei 10 % liegt. Damit ist aber auch der Elementarschritt geringer, den sich die Atome bei Zwillingsgrenzenverschiebung bewegen müssen. So ist die Spannung auch geringer, bei der sich die Zwillingsgrenzen bewegen. In erster Näherung können die verzwillingte und die unverzwillingte Lage durch ein Doppelmuldenpotential dargestellt werden. Ist der Elementarschritt für Zwillingsgrenzenbewegung geringer, liegen die beiden Gleichgewichtslagen für verzwillingte und unverzwillingte Lage enger zusammen. Damit ist gleichzeitig die Höhe des Potentialwalls zwischen den beiden Zuständen geringer, denn die Form des Potentials bei der 7M – und der 5M – Struktur sind nahezu gleich, wie sich in vergleichbaren elastischen Eigenschaften zeigt. Die Gleichheit resultiert aus den gleichen Nachbarschaftsverhältnissen und Atomsorten.

Eine andere Erklärung liefert folgendes Gedankenexperiment. Man stellt sich die Verlagerung der Atome bis zu dem Punkt, wo sie „von selbst“ in die neue Potentialmulde rutschen, als elastische Verzerrung vor. Auch in diesem Bild wird sofort klar, dass weniger Kraft nötig ist, wenn das „von-selbst-rutschen“ bereits bei kleinerer Verformung beginnt. Und da die elastischen Moduln beider Strukturen vergleichbar sind, bedeutet eine geringere Verformung eine geringere Spannung.

Die 5M – Proben wurden mit zyklischer Belastung entlang der drei verschiedenen Würfelachsen trainiert. Die Probenpräparation ist in Abb. 4.24 angegeben. Die Umkehrpunkte der Weg-geregelten Versuche wurde manuell festgelegt, um auf das aktuelle Verformungsverhalten eingehen zu können. In der 5M – Struktur ist die Sprödigkeit weniger ausgeprägt als in den Proben mit 7M – Struktur, daher können mehr Zyklen durchfahren werden.

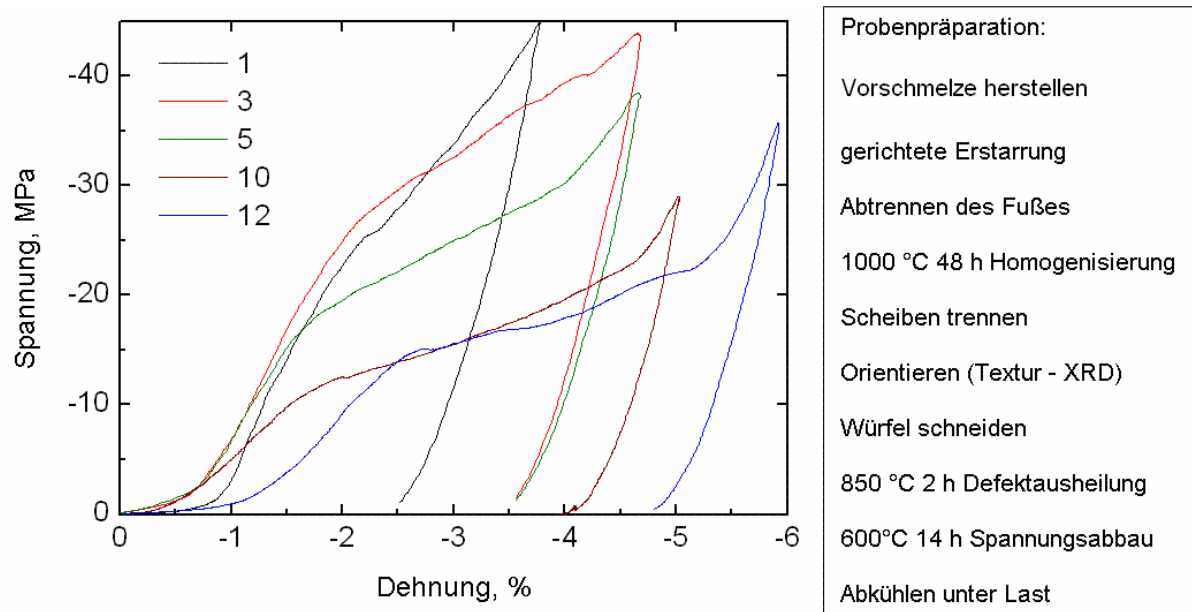


Abb. 4.24: Training einer Probe mit 5M – Struktur, die Nummer des jeweiligen Zyklus ist in der Legende dargestellt. Rechts ist die Präparationsroute angegeben.

In Abb. 4.24 ist das Ergebnis einer zyklischen Druckbelastung zu sehen. Die Probe wurde in 20 Zyklen trainiert, nach dem 12. wurde jedoch keine Verbesserung mehr erzielt. Die mechanisch erzeugbare Dehnung wächst im Trainingsverlauf von 2 % auf 5 %. Die maximale Dehnung liegt bei dieser Struktur und Temperatur bei ca. 6,2 %. Auch ist bei diesen Proben ein anderer Kurvenverlauf sichtbar. Ab dem 3. Zyklus bildet sich ein Bereich mit nahezu konstantem Anstieg heraus, bei dem sich die Zwillingsgrenzen bewegen. Dieser lineare Bereich befindet sich anfangs bei ca. 30 MPa und fällt im Verlauf des Trainings auf ca. 15 – 20 MPa ab. Zusätzlich bildet sich bei kleinen Spannungen ein Bereich, in dem Zwillingsgrenzen noch leichter beweglich zu sein scheinen. Dies kann jedoch ein Artefakt sein, das durch die raue Oberfläche der Proben bedingt ist. Die Rauheit entsteht durch die Bewegung von Zwillingsgrenzen, die an der Oberfläche Stufen hinterlassen. Im folgenden Versuch werden dann diese Stufen wieder eingeebnet. Da während des Einebnens die Stempel nur auf kleiner Fläche Kontakt zur Probe haben, sind die Kräfte relativ klein und die hier aufgetragene Spannung ebenfalls, da sich diese immer auf den ganzen Querschnitt der Probe bezieht.

In Abb. 4.25 sind Trainingszyklen einer Probe dargestellt, die aus dem gleichen Gusskörper herausgeschnitten wurde, sich aber näher an der Wärmesenke (Kupferkühlplatte), also weiter unten befand. Deswegen ist die Fasertextur schärfer und die Korngröße kleiner (s. Übersichtsaufnahme in Abb. 4.25).

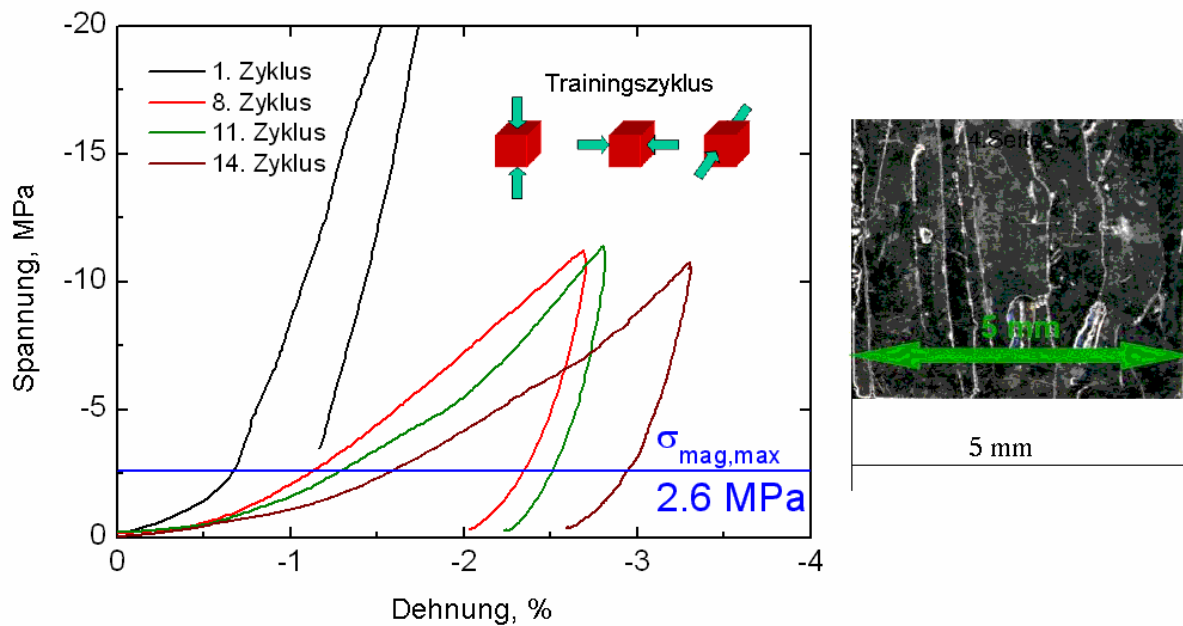


Abb. 4.25: Links: zyklische Belastung einer 5M – Probe. Der erste Zyklus wurde abgeschnitten, um die anderen besser darzustellen. Rechts: metallographische Übersichtsaufnahme.

In dieser Probe fällt die Zwillingspannung deutlich stärker ab. Nachdem im ersten Zyklus nur eine Dehnung von einem Prozent erreicht wird (Maximalspannung 32 MPa), kann in der Folge die Spannung auf ein Drittel reduziert werden, wobei die Dehnung auf etwa 2,5 % ansteigt. Dabei findet ein Großteil der Dehnung bei geringen Spannungen statt. Setzt man nun die magnetisch erzeugbare mechanische Spannung von 2,6 MPa ein, so wird diese Linie im 14. Zyklus erst bei einer Dehnung von 1,5 % durchschritten. Es sollte also möglich sein, diese Dehnung magnetisch zu erzeugen (s. Abschnitt „Magnetische Dehnung“). Der Kurvenverlauf entspricht hier wieder mehr dem, der bereits bei den 7M – Proben gemessen wurde. Die Spannungs – Dehnungs – Kurve steigt ständig an, es ist kein Plateau erkennbar. Das Plateau bleibt auch bei Kompressionen bis zu höheren Drücken aus, die Probe wurde bis maximal 60 MPa zusammengedrückt (hier nicht dargestellt).

Im Gegensatz dazu konnte eine Probe präpariert werden, die eine hohe Dehnung von ca. 5 % bei einer Spannung von nur 6 MPa nach sechs Trainingszyklen erreichte (s. Abb. 4.26). Das Gefüge wurde untersucht, indem Texturaufnahmen von jeder Fläche des Würfels untersucht wurden. Diese Polfiguren wurden bis zu einem Kippwinkel von 30° aufgenommen. Auf fünf der sechs Aufnahmen ist jeweils nur ein Reflex zu sehen (s. Abb. 4.27).

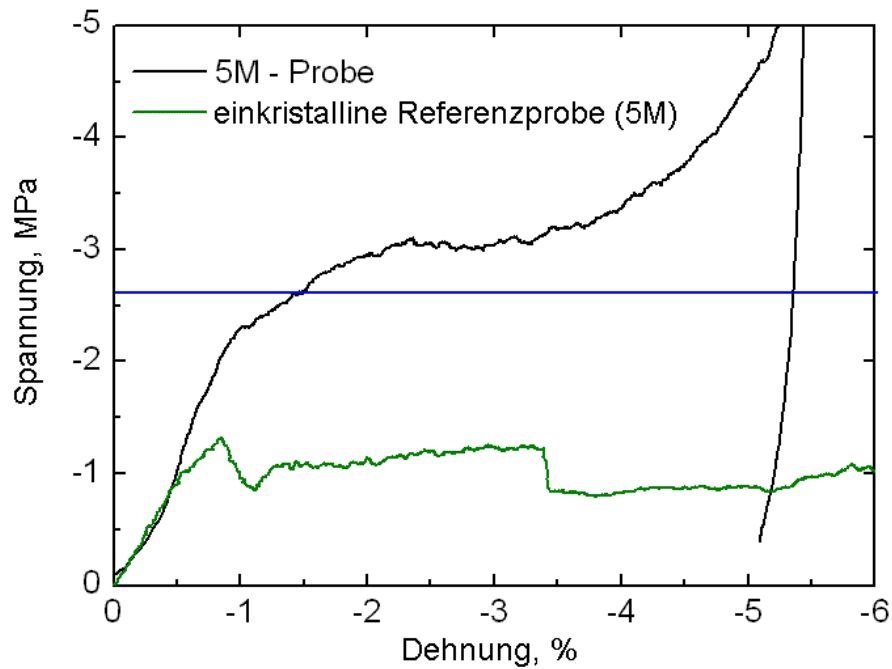


Abb. 4.26: Mechanisches Verhalten einer nahezu einkristallinen Probe, hergestellt durch gerichtete Erstarrung, 5M – Struktur.

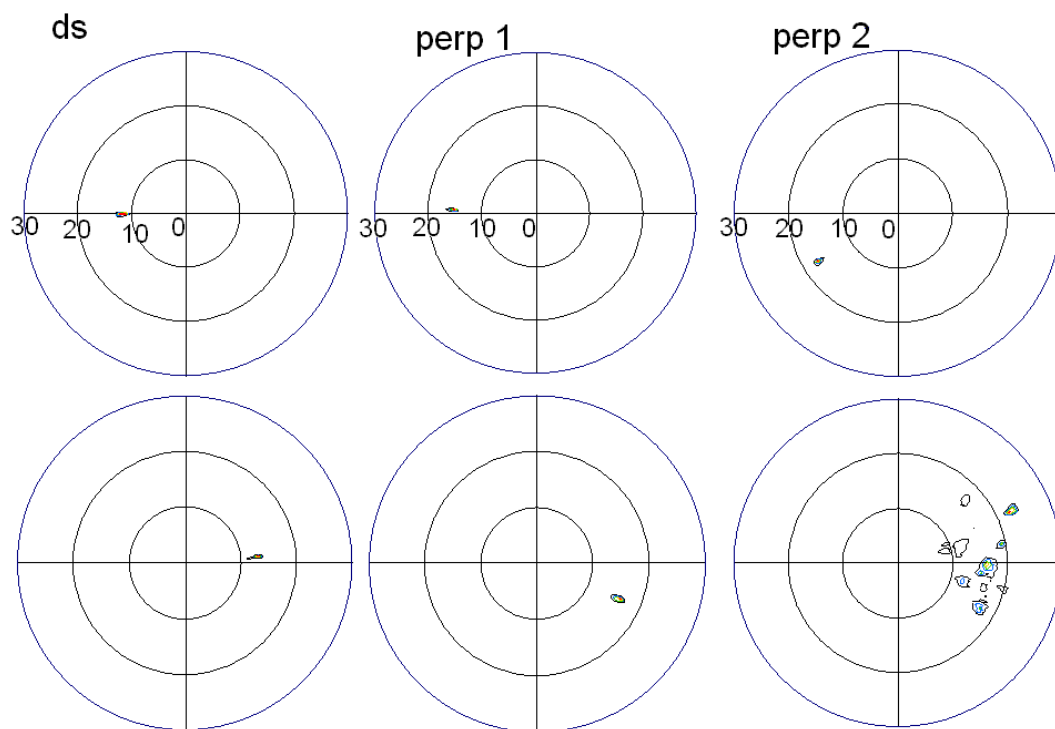


Abb. 4.27: Texturuntersuchungen auf allen sechs Würfelflächen bis zu einem Kippwinkel von 30°. ds: direction of solidification (Erstarrungsrichtung), perp(pendicular) 1, 2: senkrechte Richtungen.

Das Spannungsplateau dieser Probe liegt nur noch wenig über der wichtigen Grenze von 2,6 MPa (blaue Linie in Abb. 4.26), die durch ein äußeres Magnetfeld erzeugt werden kann. Die Zwillingspannung ist nur noch 3 bis 4mal so hoch wie die in der einkristallinen Referenzprobe mit 5M – Struktur.

4.5 Mechanisches Verhalten der 5M – Proben

Im Abschnitt Mechanisches Training wurde bereits festgestellt, dass sich die Formen der Spannungs - Dehnungs - Kurven für die verschiedenen Proben unterscheiden. Einmal wird ein ständig wachsender Anstieg im Spannungs - Dehnungsverlauf festgestellt, das andere Mal bildet sich ein Plateau aus, in dem die Spannung nur wenig steigt und dafür die Probe einen Großteil ihrer Dehnung erfährt. Der zuletzt genannte Kurvenverlauf ist für Einkristalle typisch, in denen nur wenige Zwillingsgrenzen, im Extremfall nur eine einzige, durch den Kristall wandern. Die Spannung im Plateau entspricht somit der Spannung, die diese Zwillingsgrenze gegen eventuelle Hindernisse auf ihrem Weg aufbringen muss. Durch geeignetes Training ist es möglich, ein Paar von Zwillingsgrenzen auf beiden Seiten eines Defektes anzulagern (s. Abb. 4.28). Bei neuerlicher magnetischer oder mechanischer Beanspruchung des Materials muss dann keine Zwillingsgrenze diesen Defekt passieren. Statt dessen kann die Variante wachsen, die durch die eng aneinander liegenden Zwillingsgrenzen begrenzt wird, indem sich diese Zwillingsgrenzen voneinander weg bewegen.

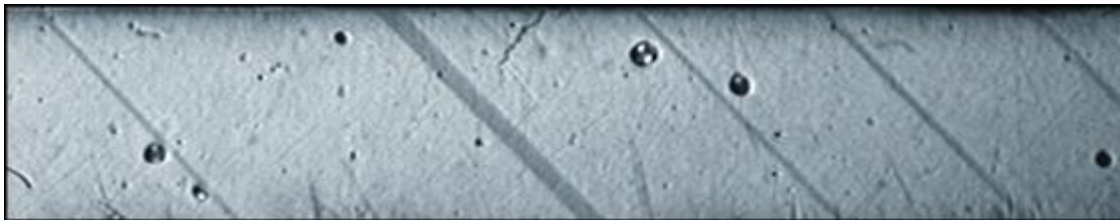


Abb. 4.28: Lichtoptische Aufnahme eines Ni-Mn-Ga Einkristalls (Ausschnitt ca. 2,5 x 0,5 mm²). Darstellung der paarweisen Anlagerungen von Zwillingsgrenzen an Defekten (Defekte im Volumen und nicht an der Oberfläche, deswegen hier nicht sichtbar). Die hellen Bereiche sind Zwillinge einer Orientierung, die schmalen dunklen Streifen sind Zwillinge der anderen. Wird dann das Magnetfeld parallel zur leichten Richtung dieser schmalen Bereiche angelegt, können diese wachsen, ohne den Defekt überwinden zu müssen, der ihre Bewegung vormals behinderte (mit freundlicher Genehmigung von Ryan Lai Yiu Wai).

Zu erklären bleibt, warum einmal eine gewisse Spannungsüberhöhung zu beobachten ist, bevor Zwillingsgrenzenbewegung einsetzt, wohingegen bei anderen Proben bereits bei geringsten Spannungen Zwillingsgrenzenbewegung auftritt und somit kein elastischer Anstieg feststellbar ist. Diese Frage soll im Folgenden beantwortet werden.

Spannungsüberhöhung

Wenn in einer Probe wenig Eigenspannungen vorhanden sind, dann bilden sich große Zwillinge. Diese großen Zwillinge bedeuten wenig Zwillingsgrenzen und jede Zwillingsgrenze kostet Grenzflächenenergie. Zwillingsgrenzen werden nur dann gebildet, wenn dadurch Spannungen abgebaut werden können, sodass ein Gewinn an elastischer Energie entsteht, der immer größer sein muss als der Energiebeitrag, der zur Bildung der Zwillingsgrenzen nötig ist. Sind also grobe Zwillinge in einer Probe vorhanden, ist dies gleichbedeutend mit wenig Eigenspannungen. Wird nun von außen eine Kraft oder ein Magnetfeld angelegt, wird die Probe solange elastisch verformt, bis Zwillingsgrenzen loslaufen können. In der einkristallinen Referenzprobe (s. Abb. 4.26) ist eine deutlich höhere Schwellspannung zu überwinden, als zur Bewegung der Zwillingsgrenze nötig ist. In diesem Fall wird die Zwillingsgrenze entweder von einem Defekt losgerissen oder sie muss erst neu gebildet werden. Die Bildung von Zwillingsgrenzen ist immer aufwändiger als deren Bewegung. Dieses Verhalten gibt es auch in polykristallinen Materialien (Abb. 4.29).

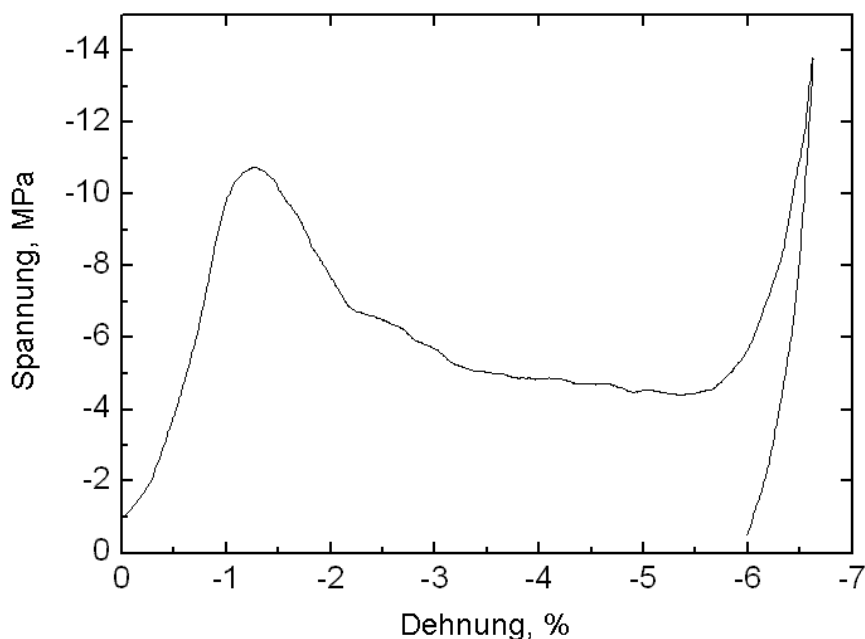


Abb. 4.29: Kompression einer polykristallinen Probe mit Spannungsüberhöhung vor dem Loslaufen der Zwillingsgrenze.

Durch wiederholte zweiachsige Kompression in den Richtungen x und y (Probenkoordinatensystem) konnte bei dieser Probe eine beinahe vollständige Umorientierung erreicht werden. Vor dem dargestellten Versuch wurde die Probe in z-Richtung zu-

sammengedrückt. Da sich bei diesem Versuch die Länge in x-Richtung kaum änderte, muss das Zwillingsystem beinahe vollständig in der y-z-Ebene gelegen haben. Eine neuerliche Kompression in x-Richtung liefert dann das oben dargestellte Verformungsverhalten. Die Dehnung von 6 % (s. Abb. 4.29) zeigt deutlich, dass hier die Probe von einem fast einvarianten Zustand in einen anderen ebenfalls fast einvarianten Zustand überführt wird (maximale Dehnung 6,3 %). Das bedeutet, dass nur wenige Zwillingsgrenzen im Ausgangszustand in der Probe gewesen sein können. Dazu kommt noch, dass in der vorherigen Kompression ein anderes Zwillingsystem aktiviert wurde, also die vorhandenen Zwillinge nicht zur Formänderung in der beanspruchten Richtung beitragen können. Daher müssen neue Zwillingsgrenzen gebildet werden. Die für diese Neubildung nötige Energie zeigt sich in der Spannungsüberhöhung auf etwa 11 MPa zu Beginn der Messung.

Ein vergleichbares Spannungs-Dehnungsverhalten wird erreicht, wenn die vorherige Kompression bis zu einem hohen Spannungsniveau von 35 MPa durchgeführt wird und so die Zwillingsgrenzen aus der Probe hinausgetrieben werden. Dann wird eine Spannungsüberhöhung auch beobachtet, wenn die Probe in dem selben antrainierten Zwillingsystem, hier also in den Richtungen x und y weiter gedrückt wird. Der Effekt ist allerdings weniger betont (s. Abb. 4.30).

Keine Spannungsüberhöhung

Der Effekt der Spannungsüberhöhung am Anfang der Kompression ist nicht immer zu beobachten. Wie im Abschnitt 4.4.3 schon beschrieben wurde, ist manchmal gar kein elastischer Anstieg zu Beginn zu sehen, sondern es setzt von Anfang an Zwillingsgrenzenbewegung ein. Dazu wurde folgende Modellvorstellung entwickelt:

Es liegt ein polykristallines Gefüge mit Fasertextur vor. Bei der martensitischen Umwandlung bilden sich viele Zwillingsgrenzen, um die Spannungen an den Korngrenzen abzubauen. Der Spannungsabbau geschieht durch Formanpassung des Martensits an den Austenit. Da die Anpassung in drei Raumrichtungen geschehen muss, reicht ein Zwillingsystem nicht aus, um die äußere Form anzugleichen. Es liegt also nach der Umwandlung ein Gefüge mit vielen Zwillingsgrenzen unterschiedlicher Orientierung vor. Da aber jede Zwillingsgrenze einen bestimmten Energiebetrag zur

Bildung benötigt, können nicht beliebig feine Zwillinge erzeugt werden. Daher verbleiben noch Eigenspannungen im Material. Diese addieren sich zwar über die ganze Probe gemittelt zu Null, können aber lokal beliebig nah an die Zwillingsspannung heranreichen. Ist das der Fall, kann Zwillingsgrenzenbewegung an diesen Stellen bereits bei sehr kleinen äußeren Spannungen auftreten. Durch die vielen Zwillingsysteme verschiedener Orientierung kann allerdings nie die volle Dehnung erreicht werden.

Diese Modellvorstellung wird durch die Trainingsversuche gestützt, wie sie in Abb. 4.25 dargestellt sind. Zu Beginn kann eine Dehnung von ca. 1 % erzielt werden, wohingegen nach 14 Trainingszyklen etwa 2,5 % Dehnung erreicht werden. Der flache Anstieg zu Beginn des Druckversuchs ist charakteristisch für die Probe und bleibt bestehen.

Fehlorientierung der Zwillingsgrenzen

Im $\langle 100 \rangle$ orientierten Einkristall findet bei Zwillingsgrenzenbewegung der hier relevanten Grenzen auf den (101) – Ebenen eine ebene Verzerrung statt. Das heißt, in einer Richtung (x) wird die Probe kürzer, in einer zweiten Richtung (y) länger, in der auf diesen beiden Richtungen senkrecht stehenden z-Richtung tritt keine Dehnung auf.

Um das Verhalten anders orientierter Zwillingsysteme bei Verformung zu untersuchen, wurden an bereits trainierten Proben weitere Druckversuche durchgeführt. Eine Probe wurde beginnend mit dem 15. Zyklus nur entlang von zwei Richtungen (x und y) pro Zyklus gedrückt. Das Ergebnis ist in Abb. 4.30 dargestellt. Es sind wie zuvor nur die Kompressionen einer Richtung pro Zyklus gezeigt.

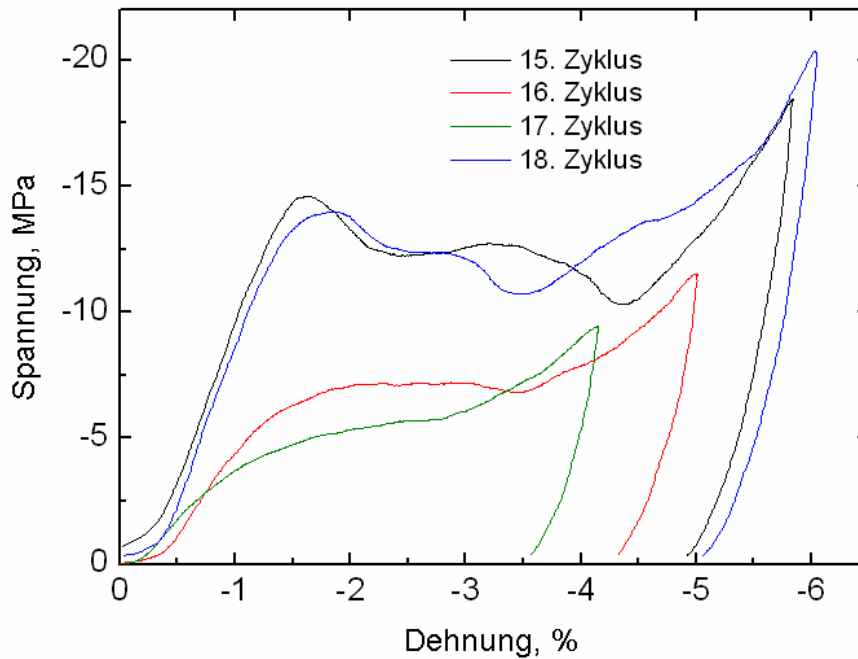


Abb. 4.30: Ebene Beanspruchung durch wiederholte Kompression. Darstellung nur einer Kompressionsrichtung.

Durch die Vielzahl der Zwillingssysteme kann bei Beanspruchung in nur einer Ebene nicht die volle Dehnung zurückgestellt werden, die im vorangegangenen Zyklus erreicht wurde. Statt dessen tritt immer ein Dehnungsbetrag senkrecht zur Beanspruchungsebene auf, der nicht zurückgestellt werden kann. Die Folge ist ein Abfall der Dehnung, hier von 5 % auf etwa 3,5 %. Da allerdings hier nun tatsächlich die Zwillingsgrenzen immer die gleiche Stelle vor und zurück überqueren, erfolgt ein Training dieser Zwillingsgrenzen, das sich in der Reduktion der Zwillingsspannung niederschlägt. Der vermutete Mechanismus ist wieder die paarweise Anlagerung von Zwillingsgrenzen an Defekte. Werden im 15. Zyklus noch etwa 15 MPa benötigt, um die Zwillingsgrenzenbewegung einzuleiten, findet im 17. Zyklus ein Großteil der Bewegung bereits bei niedrigen Spannungen statt (< 6 MPa). Vor dem 18. Zyklus wurde wieder in z-Richtung gedrückt. Der Ausgangszustand, also der des 15. Zyklus, kann beinahe exakt reproduziert werden, sowohl die höhere Dehnung als auch die höhere Spannung werden wieder erreicht. Die Kurvenverläufe dieser beiden Druckversuche liegen nahezu übereinander.

4.6 Magnetische Dehnung

Die magnetomechanischen Experimente wurden zunächst an einer einkristallinen Referenzprobe der Firma Adaptamat durchgeführt. Diese Probe kann komplett magnetisch reorientiert werden. Daher wurde sie im Wechsel zusammengedrückt und dann senkrecht dazu einem äußeren Magnetfeld ausgesetzt und die Stempel fuhren langsam auseinander, wie in 4.4.1 beschrieben. So wurde die Aktorcharakteristik (Spannungs-Dehnungsverhalten im Magnetfeld) der Referenzprobe aufgenommen. Dargestellt sind jeweils die Entlastungskurven im Magnetfeld (s. Abb. 4.31). Dies geschah bei Temperaturen zwischen Raumtemperatur und -25 °C.

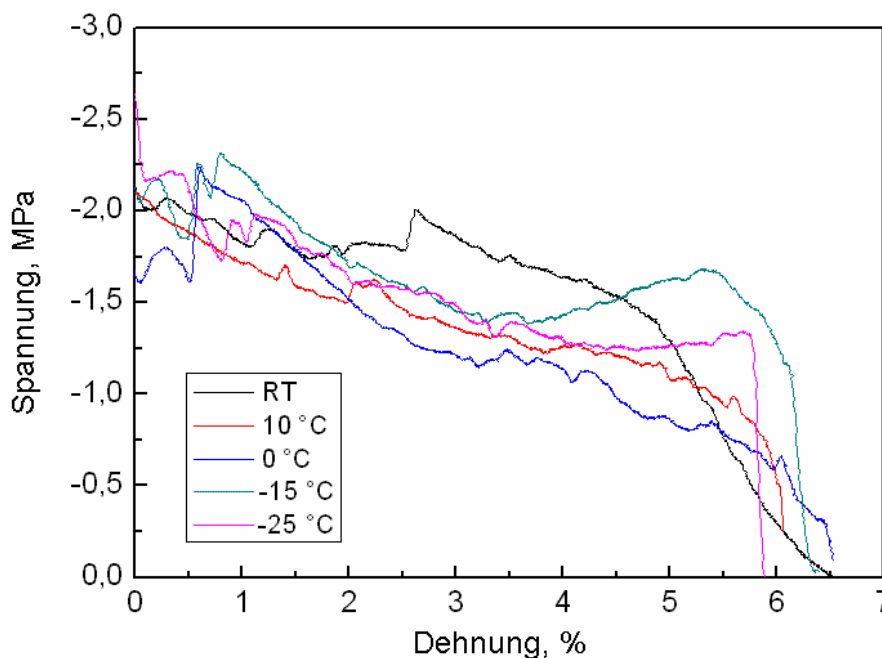


Abb. 4.31: Spannungs-Dehnungsverhalten der einkristallinen Referenzprobe für Temperaturen zwischen Raumtemperatur und -25 °C.

Die Probe kann bis zu -25 °C ihre volle Dehnung von nahezu 6 % zeigen. Die Entlastungskurven bei hohen Dehnungen werden mit fallender Temperatur steiler. Dies liegt vor allem daran, dass zum Zeitpunkt der Messung noch eine Einrichtung zur Zentrierung des Oberstempels verwendet wurde, deren Steifigkeit mit abfallender Temperatur zunimmt. Daher kann nur gesagt werden, dass eine nahezu komplette Reorientierung im gesamten untersuchten Temperaturbereich stattfand.

Diese ersten Untersuchungen zeigen vor allem, dass der Aufbau geeignet ist, um magnetomechanische Messungen durchzuführen. Um kleinere Dehnungen und Spannungen messen zu können, wurde die Stempelführung ersetzt. Dabei kam ein

Spannsystem aus Aluminium und einer paramagnetischen Ni-Basis-Superlegierung zum Einsatz. Dadurch versteift sich die Prüfeinrichtung.

Die ersten Erfolg versprechenden Messungen an polykristallinen Proben wurden an der Legierung $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{29}\text{Ga}_{21}$ durchgeführt, die bei Raumtemperatur 5M – Struktur zeigt. Die Polfiguren von allen 3 Achsen der verwendeten Probe sind in Abb. 4.32 dargestellt (Zustand nach dem Training).

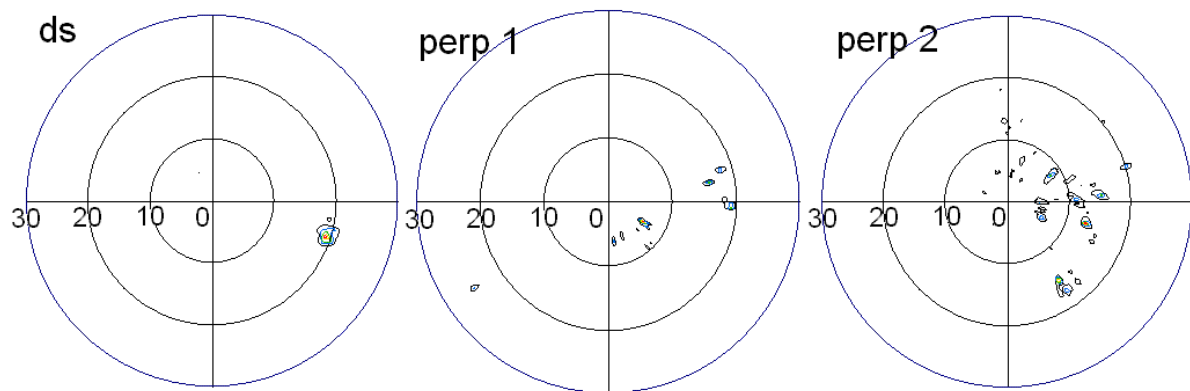


Abb. 4.32: Polfiguren in einem Kippwinkel zwischen 0° und 30° , ds ist die Erstarrungsrichtung (direction of solidification), perp 1 und 2 sind senkrechte Richtungen dazu (perpendicular: senkrecht).

Die Dehnung dieser Probe im Magnetfeld muss korrigiert werden. Denn auch ohne Anlegen eines äußeren Magnetfeldes erhöht sich die Kraft an den Stempeln nach der Entlastung auf 4 N. Die Probe zeigt eine viskoelastische Dehnung (s. vorheriger Abschnitt). Daher wurde die Entlastung von dem selben Spannungswert ausgehend mit und ohne Magnetfeld mit der gleichen Geschwindigkeit durchgeführt. Die Dehnung, die ohne Magnetfeld erzielt wurde, wird in Abb. 4.33 als „Phantomdehnung“ bezeichnet. Bei diesen Versuchen wurde das Magnetfeld parallel zur Erstarrungsrichtung angelegt, da die Probe in dieser Richtung die geringste Zwillingspannung zeigt.

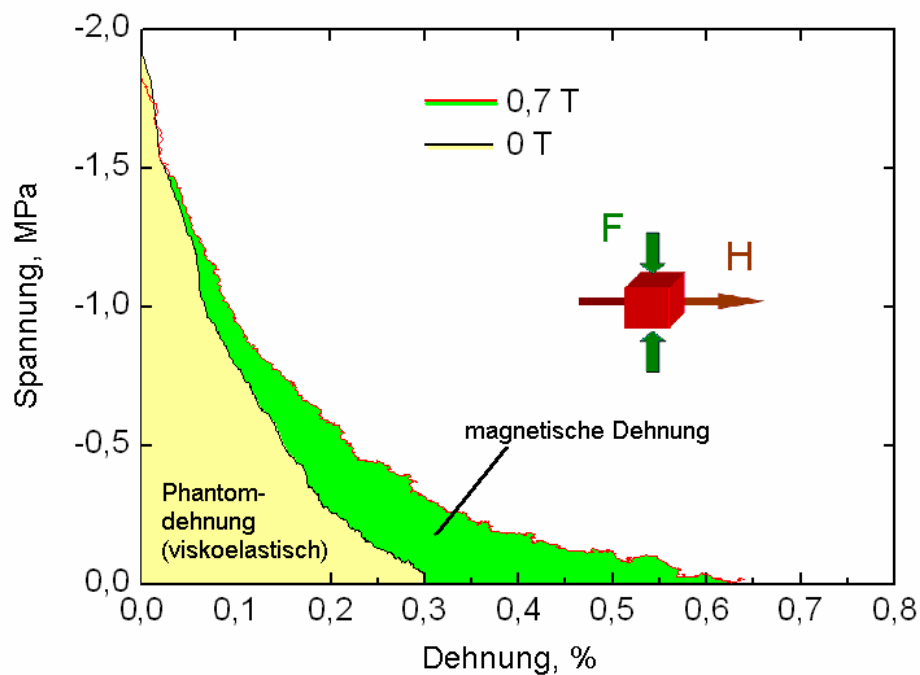


Abb. 4.33: Entlastungskurven einer polykristallinen Probe mit und ohne Magnetfeld.

Die Dehnung im Magnetfeld ist etwa doppelt so groß wie die Dehnung ohne Magnetfeld. Die Differenz, also die magnetische Dehnung, beträgt 0,3 %. Abgesehen von einer Publikation von Ullakko et al. [Ull01], in der eine Dehnung von 4 % an einer polykristallinen Probe nur im Text erwähnt, aber durch keine Abbildung oder sonstige Messung gestützt wird, ist dies die höchste je publizierte Dehnung für einen Polykristall. Tatsächlich kann die Dehnung in Feldrichtung in diesem Experiment noch höher gewesen sein. Durch die Messung der Dehnung in Krafteinleitungsrichtung wird nur eine von zwei zur Feldrichtung senkrechten Komponenten erfasst. Und wenn sich die Probe in Feldrichtung verkürzt, sind mehrere Orientierungen für bewegliche Zwillingsgrenzen möglich. In diesem Experiment werden nur diejenigen Dehnungskomponenten erfasst, die parallel zur Krafteinleitungsrichtung liegen. Alle Komponenten, die sowohl senkrecht zur Feldrichtung als auch senkrecht zur Krafteinleitungsrichtung liegen, (in der Skizze in Abb. 4.33 senkrecht zur Papierebene) können hier nicht gemessen werden. Für die Probe, die im Training ein Spannungsplateau hat, liegt die magnetische Dehnung auch bei 0,3 %.

Um die magnetische Dehnung dieser Probe zu erhöhen, wurde sie bei 40 °C erneut untersucht. Die Temperatur liegt nun näher an der martensitischen Übergangstemperatur ($T_{\text{Mart}} = 55 \text{ °C}$), wodurch die Zwillingsgrenzen leichter beweglich werden. Die Ergebnisse des Versuchs bei 40 °C sind in Abb. 4.34 dargestellt.

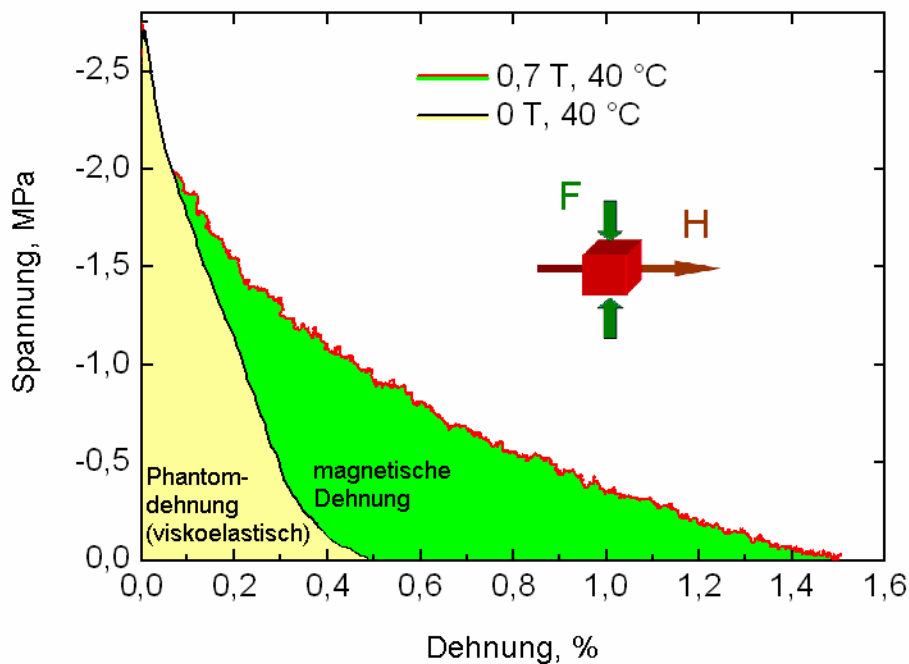


Abb. 4.34: Entspannung bei 40 °C mit und ohne Magnetfeld.

Tatsächlich kann die Dehnung im Magnetfeld auf über das Dreifache erhöht werden, wenn die Temperatur auf 40 °C angehoben wird. Der Grund dafür ist wieder die herabgesetzte Zwillingsspannung. Durch die Veränderung der Temperatur ändert sich auch der Anteil an viskoelastischer Dehnung, die Referenzkurve bei 0 T muss also erneut aufgenommen werden. Die viskoelastische Phantomdehnung hat sich im Vergleich zur Messung bei Raumtemperatur erhöht. Dies ist ebenfalls eine Folge der nun leichter beweglichen Zwillingsgrenzen. So können sich bei einem konstanten Spannungsniveau die Zwillingsgrenzen weiter bewegen. Die Dehnung ist größer als bei tieferer Temperatur. Da ein Relaxationsverhalten (Dehnung ohne Krafteinwirkung) beobachtet wird, ist die Zwillingsgrenzenbewegung als thermisch aktivierter Prozess zu beschreiben. Die Aktivierungsenergie für diesen Prozess wird durch die Temperatur zugeführt und die mechanische Spannung gibt die Richtung vor, in die die Bewegung dann bevorzugt abläuft. Da thermisch aktivierte Prozesse statistisch ablaufen, werden zeitabhängige Vorgänge beobachtet. Mit wachsender Zeit erhöht sich die Wahrscheinlichkeit, dass sich ein Zustand geändert hat, wie hier das „Aufatmen“ der Probe, d. h. die Dehnung ohne Last. Solche zeitabhängigen Vorgänge wurden an Einkristallen auch im Magnetfeld beobachtet [Gla00, Lvo06].

4.7 Magnetisch induzierte mechanische Spannung

Während der Kompression der Probe, die ein Spannungsplateau zeigt, wurde das Magnetfeld mehrmals angelegt und wieder auf Null reduziert. Durch das Bestreben, die Probe in Feldrichtung zu verkürzen und senkrecht dazu zu verlängern, steigt die Spannung an den Stempeln an, da zusätzlich zur Zwillingspannung noch die magnetisch erzeugte mechanische Spannung überwunden werden muss. Die magnetische Spannung beträgt etwa 2,1 MPa (s. Abb. 4.35). Diese 2,1 MPa sind etwa 80 % der maximal möglichen 2,6 MPa. Die Fehlorientierung der Probe mit ca. 12° (s. Polfiguren Abb. 4.27) kann diesen Abfall nur zum Teil erklären, denn der Verlust an Anisotropieenergie durch die Fehlorientierung ist $\cos^2(12^\circ) = 0,957$. ($E_{\text{Aniso}} = K_u \cos^2 \alpha$) Dieser Verlust ist doppelt zu berücksichtigen, da sowohl die günstige als auch die ungünstig orientierte Variante zum Verlust beitragen. Durch die Fehlorientierung sollte die Spannung also auf etwa 91 % des theoretischen Maximalwertes abfallen. Weiterhin ist zu beachten, dass das maximale Magnetfeld in der Anlage nur etwa 700 mT beträgt. Dieses Feld entspricht in etwa dem Anisotropiefeld. Bei der Anisotropiefeldstärke ist jedoch eine um 12° fehlorientierte Probe noch nicht gesättigt. Daher erniedrigt sich der Wert der gemessenen Spannung weiter. Berechnungen mithilfe der Stoner-Wohlfarth-Theorie (O. Heczko, IFW) zeigen, dass auch bei einem 12° fehlorientierten Einkristall die magnetische Spannung 81 % des Maximalwertes (2,1 MPa) nicht überschritten werden.

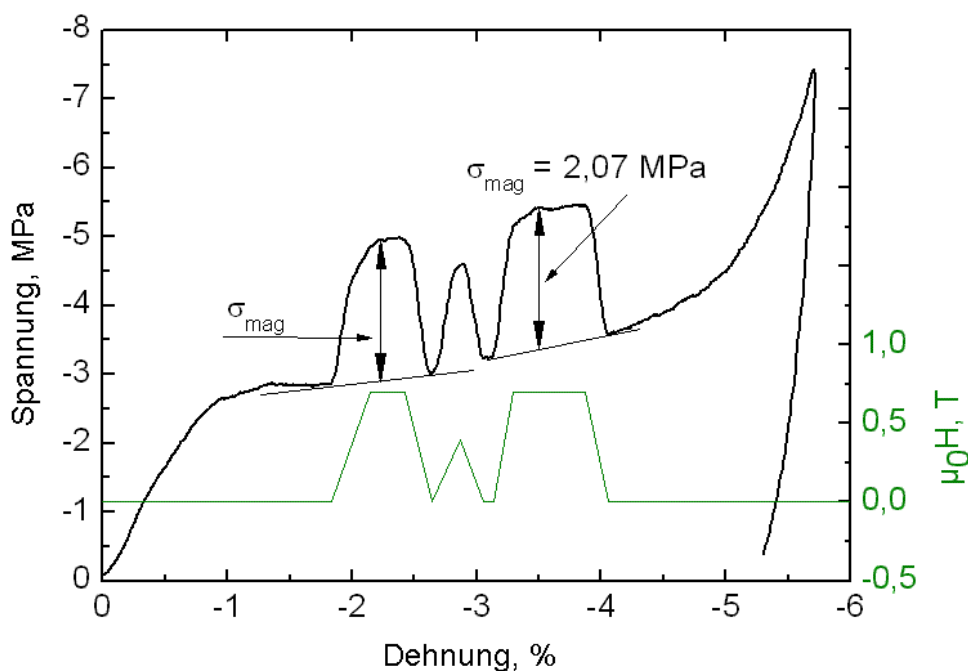


Abb. 4.35: Messung der magnetisch erzeugbaren mechanischen Spannung im Druckversuch.

4.8 Akustisch unterstützte Zwillingsgrenzenbewegung im Magnetfeld

Für diese Messungen wurde ebenfalls die Probe ausgewählt, die ein Spannungsplateau knapp unter der magnetisch erzeugbaren mechanischen Spannung zeigt. Vorangegangene Untersuchungen am MIT zeigten, dass durch die Verwendung des Piezostacks etwa eine zusätzliche mechanische Gegenspannung von 0,5 MPa kompensiert werden kann. Also erhöht sich die magnetisch und akustisch erzeugbare Spannung auf 3,1 MPa. Eine zusätzliche Linie ist in dieser Höhe in das Spannungs – Dehnungs – Diagramm eingetragen (s. Abb. 4.36).

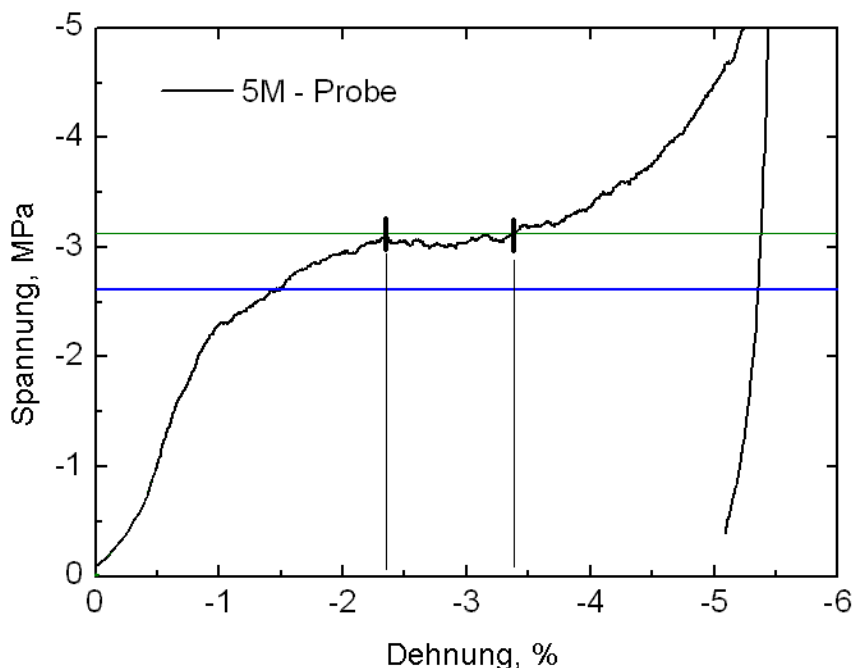


Abb. 4.36: Spannungs - Dehnungs - Verhalten mit zusätzlichen Linien für magnetisch erzeugbare mechanische Spannung (blau) und der zusätzlich durch den Piezostack kompensierbaren Spannung (grün).

Liegt nun die gesamte magnetisch erzeugbare Spannung an, könnte durch den Piezostack eine Dehnung im Feld von über 3 % erreicht werden. Da aber allein schon durch die Fehlorientierung der Probe die Spannung heruntergesetzt wird ($0,91 \cdot 2,6 = 2,37$), ist möglicherweise bereits bei ca. 2 % die maximale Dehnung der Probe erreicht. Um die Probe in ihrer Position zu fixieren, muss eine geringe Vorspannung durch das pneumatische System auf die Probe wirken. Die kleinste zuverlässig einstellbare Kraft war hier 5 N (0,2 MPa). Diese Vorspannung verringert wieder die maximale erreichbare Dehnung im Magnetfeld. Die Probe wurde extern zurückgestellt, da die maximale Kraft des pneumatischen Systems auf 40 N (1,6 MPa) begrenzt ist. So konnte die Probe immer nur einmal nach dem Einbau vermessen wer-

den. Der Messaufbau wurde über Labview gesteuert, das Programm wurde von Jari Kostamo am MIT geschrieben. In Abb. 4.37 ist die Dehnung über dem Feld dargestellt. Eine Korrektur der viskoelastischen Dehnung braucht hier nicht zu erfolgen, da durch das externe Zurückstellen bereits genügend Zeit zur Entspannung der Probe gegeben ist.

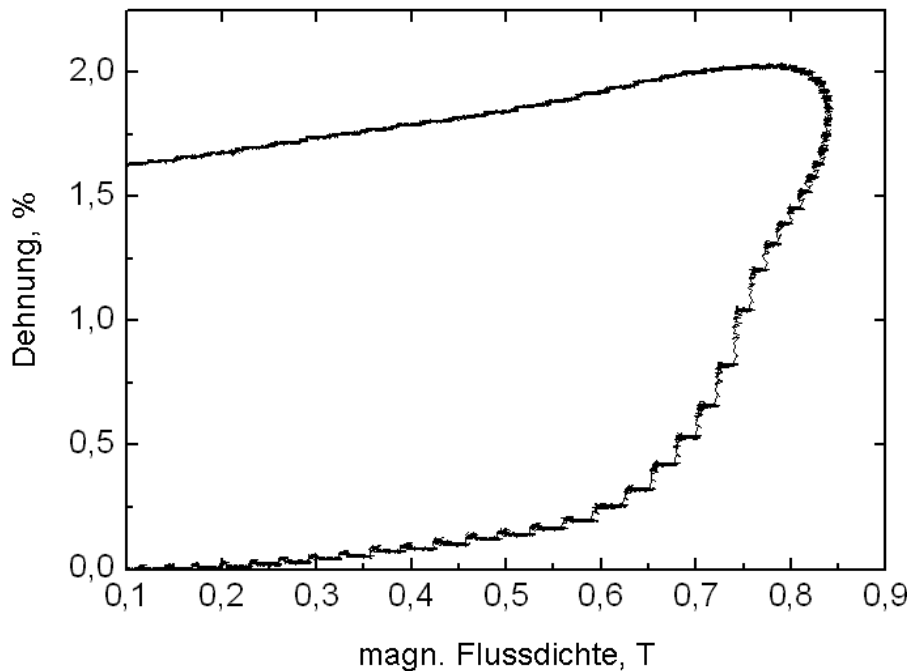


Abb. 4.37: Piezounterstützte magnetfeldinduzierte Dehnung.

Bei der maximal anliegenden Flussdichte von 850 mT können 2,05 % Dehnung erreicht werden. Diese gehen, bedingt durch die Vorspannung, auf etwa 1,63 % im feldfreien Zustand zurück. So kann also durch den Piezostack die Dehnung um 60 % im Vergleich zur Messung bei 40 °C gesteigert werden, im Vergleich zur Raumtemperaturmessung sogar um das Fünffache. Wiederholt man den Versuch mehrfach, ohne die Probe extern zurückzustellen, verringert sich die Dehnung. Tatsächlich wird nicht einmal mehr die Differenz zwischen maximaler Dehnung und verbleibender Dehnung (0,42 %) des ersten Zyklus erreicht. Statt dessen wird eine Dehnung von 0,14 % nach mehreren magnetischen Zyklen erreicht. Diese Dehnung geht komplett zurück, wenn kein Magnetfeld mehr anliegt (Abb. 4.38).

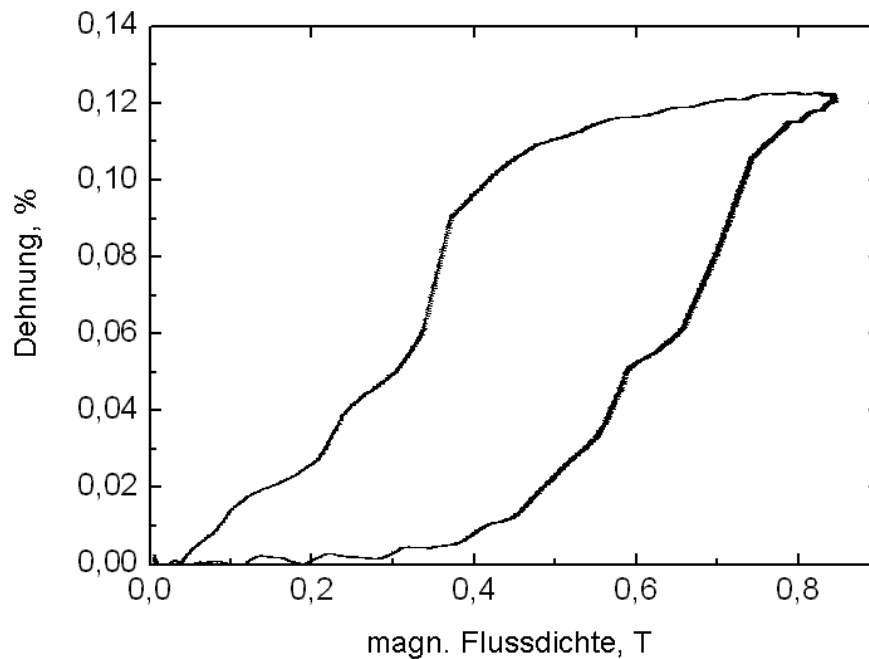


Abb. 4.38: Piezounterstützte magnetoelastische Verformung.

So kann also eine Dehnung von 2 % durch Unterstützung des Piezostacks erreicht werden. Dies liegt im Bereich der Voraussagen nach der Spannungs – Dehnungskurve, wenn man die Vorspannung (0,2 MPa) und die Fehlorientierung (91 % der Anisotropieenergie) beachtet. Diese Messungen ändern zwar nicht die Probeneigenschaften, belegen aber die Möglichkeit der Abschätzung magnetisch erzeugbarer Dehnung aus den mechanischen Spannungs - Dehnungs – Kurven. Außerdem zeigt sich, dass nur eine geringe Absenkung der Zwillingsspannung nötig ist, um die magnetische Dehnung im Polykristall zu steigern. Dies ist das Ziel für weitere Arbeiten.

5 Zusammenfassung und Ausblick

Die hergestellten Legierungen im System Ni-Mn-Ga sind nach einer Homogenisierungsglühung (1000 °C, 48 h) bei genügend tiefen Temperaturen martensitisch und ferromagnetisch. Durch geeignete Wahl der Zusammensetzung kann die martensitische Umwandlungstemperatur über Raumtemperatur angehoben werden. Die Optimierung der Homogenisierungsglühung und die Durchführung derselben unter Last sind Gegenstand einer gegenwärtig laufenden Diplomarbeit.

Eine zusätzliche Wärmebehandlung (600 °C 14 h) stellt im System $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{30}\text{Ga}_{20}$ die 7M – Struktur ein, für $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{29}\text{Ga}_{21}$ ist die 5M – Struktur einstellbar. Die Wärmebehandlung zur Einstellung der 5M – Struktur ist in Temperatur und Zeit in weiten Grenzen frei wählbar.

An den martensitischen Proben ist nach der Herstellung und Wärmebehandlung noch keine magnetfeldinduzierte Dehnung messbar. Deswegen muss das Gefüge optimiert werden. Dazu werden die Proben einer gerichteten Erstarrung unterzogen, um eine Fasertextur entlang des Wärmeflusses zu erhalten. Um diese Fasertextur während der Homogenisierungsglühung beizubehalten, muss der Fuß der Probe abgetrennt werden, der den feinkristallinen Angussbereich enthält. Die weitere Optimierung des Gießprozesses ist Gegenstand andauernder Arbeiten im Rahmen einer Dissertation.

Aus diesen Proben wurden erosiv Würfel herausgeschnitten, wobei eine Würfelkante parallel zur Erstarrungsrichtung gelegt wurde. Die verbleibenden Kanten wurden so gewählt, dass sie ebenfalls möglichst parallel zu [100] – Richtungen lagen. Dies geschah durch Texturuntersuchungen anhand von 110 - Polfiguren auf der Oberfläche abgetrennter Scheiben. Um die Zwillingsspannung herabzusetzen, wurden die Proben anschließend mechanisch trainiert. Dem mechanischen Training geht ein Abkühlen unter Last parallel zur Erstarrungsrichtung voraus, um so bereits eine Varianten-selektion zu erreichen. Durch das mechanische Training konnte im Fall der 7M – Proben die mechanisch erreichbare Dehnung auf 8 % angehoben werden, die Zwillingsspannung konnte in einer anderen Probe auf 15 MPa herabgesetzt werden, die 5 % Dehnung zeigte. In der 5M – Struktur sind die Zwillingsgrenzen leichter beweglich

und es kann in einigen Fällen die volle Dehnung von ca. 6 % erreicht werden. Die Zwillingsspannung kann auf 3 – 4 MPa abgesenkt werden, was zwar immer noch über der magnetisch erzeugbaren mechanischen Spannung von 2,6 MPa liegt, doch auch bei geringeren Spannungen bewegen sich schon Zwillingsgrenzen. Der Trainingsmechanismus liegt in der Veränderung der Mikrostruktur der Zwillingsgrenzen und ist Untersuchungsgegenstand einer weiteren Dissertation.

Eine magnetisch induzierte Dehnung kann an 5M – Polykristallen ermittelt werden. Bei Raumtemperatur zeigen diese Proben eine Dehnung von etwa 0,3 %. Diese Dehnung wird auf ca. 1 % erhöht, wenn die Temperatur auf 40 °C angehoben wird. Durch die größere Nähe zur martensitischen Umwandlungstemperatur werden die Zwillingsgrenzen leichter beweglich. Die magnetokristalline Anisotropie nimmt zwar ebenfalls ab, aber da die Curietemperatur erst bei ca. $T_c = 100^\circ\text{C}$ liegt, ist die Abnahme der Anisotropieenergie von 25 °C zu 40 °C nicht so stark und der Effekt durch die Absenkung der Zwillingsspannung dominiert.

Die magnetische Dehnung kann außerdem erhöht werden, indem ein akustisches Signal eingekoppelt wird, dessen Schwingungen die Zwillingspannung herabsetzen. So konnte die Dehnung für eine ausgewählte Probe auf etwa 2 % im Feld erhöht werden. Da dies aber die Materialeigenschaften der Probe nicht verändert, sondern nur eine externe Absenkung der Zwillingspannung bewirkt, werden auf diesem Gebiet keine weiteren Arbeiten durchgeführt werden.

Die weiterführenden Arbeiten laufen innerhalb des Schwerpunktprogrammes SPP 1239 der Deutschen Forschungsgesellschaft. Ein Großteil dieser Arbeit fand im Rahmen des BMBF Projektes 03X4005E statt.

Diese Arbeit hat gezeigt, dass Ni-Mn-Ga auch in polykristalliner Form magnetische Dehnung in der 5M – Struktur zeigen kann. Die Dehnung ist mit 0,3 % gering. Die magnetisch erzeugbare mechanische Spannung erreicht jedoch mit 2,1 MPa 80 % des theoretischen Maximalwertes. Gelingt es im Verlaufe weiterer Arbeiten, die Zwillingspannung noch weiter herabzusetzen, können die polykristallinen Materialien in Konkurrenz zu den Einkristallen treten. Im Vergleich zu diesen bieten sie den Vorteil, dass sie schneller und einfacher herzustellen sind. Ein Einkristall wird in der Regel

mit einigen Millimetern pro Stunde gezogen, wohingegen der Gießprozess nach 300s beendet ist. Aus der kurzen Gießzeit folgt eine Verbilligung für eine etwaige zukünftige Anwendung. Zudem sind die Unterschiede in der chemischen Zusammensetzung so gering, dass sie durch eine Wärmebehandlung ausgeglichen werden können. Für Anwendungen in Polymerkompositen sind diese Materialien bereits im jetzigen Zustand geeignet. Dabei ist die Zerkleinerung vor den Wärmebehandlungsschritten durchzuführen. Das mechanische Training hingegen kann dann erst am Komposit durchgeführt werden. Darüber hinaus können die gewonnen Erkenntnisse im Bereich der Struktureinstellung und insbesondere des mechanischen Trainings auf andere Formgedächtnismaterialien angewendet werden, die nicht notwendigerweise ferromagnetisch sein müssen. Im Bereich der ferromagnetischen Formgedächtnislegierungen wird nach neuen Materialien gesucht, insbesondere um Gallium als teuren Einsatzstoff zu vermeiden.

Literaturverzeichnis

- Ace02 Acet, M., Duman, E., Wassermann, E. F., Manosa, L. & Planes, A. Coexisting ferro- and antiferromagnetism in Ni₂MnAl Heusler alloys. *J. Appl. Phys.* **92/7**, 3867 – 3871 (2002).
- Cha35 Chalmers, B. The twinning of single crystals of tin. *Phys. Soc.* **47**, 733 – 746 (1935).
- Che98 Chernenko, V. A., Segui, C., Cesari, E., Pons, J. & Kokorin V. V. Sequence of martensitic transformations in Ni-Mn-Ga alloys. *Phys. Rev. B* **57/5**, 2659 - 2662 (1998).
- Che02 Chernenko, V. A., Pons, J., Segui, C. & Cesari, E. Premartensitic Phenomena and other phase transformations in Ni-Mn-Ga alloys studied by dynamical mechanical analysis and electron diffraction. *Acta Mater.* **50**, 53 - 60 (2002).
- Che04 Chernenko, V. A., L'vov, V. A., Cesari, E., Pons, J., Rudenko, A. A., Date, H., Matsumoto, M. & Kanomata, T. Stress-strain behaviour of Ni-Mn-Ga alloys: Experiment and modelling. *J. Phys. Cond. Mater.* **16**, 8345 – 8352 (2004).
- Che05 Chernenko, V. A., Pons, J., Cesari, E. & Ishikawa K. Stress- temperature phase diagram of a ferromagnetic Ni-Mn-Ga shape memory alloy. *Acta mater.* **53**, 5071 - 5077 (2005).
- Gla00 Glavatska, N. & Ullakko, K. Isomagnetic martensitic transformation in Ni₂MnGa alloys. *J. Magn. Magn. Mater.* **218**, 256 – 260 (2000).
- Gla03 Glavatska, N. Redistribution of Twin Martensitic Domains in Magnetic Shape Memory Ni₂MnGa alloys Caused by External Magnetic Field. *Ferroelectrics* **292**, 93 - 97 (2003).
- Hal54 Hall, E. O. (Hrsg) Twinning and diffusionless transformations in metals. *Butterworths scientific publication*, London (1954).
- Han00 O'Handley, R. C., Murray, S. J., Marioni, M., Nembach, H. & Allen S. M. Phenomenology of giant magnetic-field-induced strain in ferromagnetic shape-memory materials. *J. Appl. Phys.* **87/9**, 4712 - 4717 (2000).
- Han05 O'Handley, R.C. Ferromagnetic shape memory alloys: actuation and micromechanisms. *Workshop on Magnetic Shape Memory Alloys*, eingeladener Vortrag, Ascona (2005).
- Hec02 Heczko, O., Lanska, N., Söderberg, O. & Ullakko K. Temperature variation of structure and magnetic properties of Ni-Mn-Ga magnetic shape memory alloys. *J. Magn. Magn. Mater.* **242-245**, 1446 - 1449 (2002).
- Hir96 Hirth, J. P. & Pond R. C. Steps, Dislocations and Disconnections as interface defects relating to structure and phase transformations. *Acta Mater* **44/12** 4749 - 4763 (1996).

- Jia04 Jiang, C., Muhammed, Y., Deng, L., Wu, W. & Xu, H. Composition dependence on the martensitic structures of the Mn-rich NiMnGa alloys. *Acta Mater.* **52/9**, 2779 - 2785 (2004).
- Jin02 Jin, X., Marioni, M., Bono, D., Allen, S. M., O'Handley, R. C. & Hsu, T. Y. Empirical mapping of Ni–Mn–Ga properties with composition and valence electron concentration. *J. Appl. Phys.* **91/10**, 8222 - 8224 (2002).
- Kho04 Khovailo, V. V., Novosad, N., Takagi, T., Filippov, D. A., Levitin, R. Z., & Vasil'ev, A. N. Magnetic properties and magnetostructural phase transitions in $\text{Ni}_{2+x}\text{Mn}_{1-x}\text{Ga}$ shape memory alloys. *Phys. Rev. B* **70**, 174413 (2004).
- Kre05 Krenke, T., Acet, M., Wassermann, E. F., Moya, X., Manosa, L. & Planes, A. Martensitic transitions and the nature of ferromagnetism in the austenitic and martensitic states of Ni-Mn-Sn alloys. *Phys. Rev. B* **72**, 14412 (2005).
- Kre06 Krenke, T., Acet, M., Wassermann, E. F., Moya, X., Manosa, L. & Planes, A. Ferromagnetism in the austenitic and martensitic states of Ni-Mn-In alloys. *Phys. Rev. B* **73**, 174413 (2006).
- Lan04 Lanska N. Söderberg, O., Sozinov, A., Ge, Y., Ullakko, K. & Lindroos, V. K. Composition and temperature dependence of the crystal structure of Ni-Mn-Ga alloys. *J. Appl. Phys.* **95/12**, 8074 - 8078 (2004).
- Lik00 Likhachev, A. A. & Ullakko, K. Magnetic-Field-Controlled Twin Boundaries Motion and Giant Magneto-Mechanical Effects in Ni-Mn-Ga Shape Memory Alloy. *Phys. Lett. A* **275**, 142 - 151 (2000).
- Lik01 Likhachev, A. A., Sozinov, A. & Ullakko, K. Influence of External Stress on the Reversibility of Magnetic-Field-Controlled Shape Memory Effect in Ni-Mn-Ga. *Proc. SPIE* **4333**, 197 - 200 (2001).
- Lvo06 L'vov, V. A. Glavatska, N., Glavatskiy, I., Ge, Y., Heczko, O., Söderberg, O. & Hannula, S. P. Time-dependent magnetostrain and thermal phonons in the Ni-Mn-Ga magnetic shape memory alloys. *Int. J. Appl. Electromagnetics and Mechanics* **23** 75 – 79 (2006).
- Ma03 Ma, Y. Q., Jiang, C. B., Feng, G. & Xu, H. B. Thermal stability of the $\text{Ni}_{54}\text{Mn}_{25}\text{Ga}_{21}$ Heusler alloy with high temperature transformation. *Scripta Mater.* **48**, 365 - 369 (2003).
- Mac02 MacLaren, J. M. Role of alloying on the shape memory effect in Ni_2MnGa . *J. Appl. Phys.* **91/10**, 7801 - 7803 (2002).
- Mel04 Mellors, N. J., Lord, J., Robertson, S., Faunce, C. A., Grundy, P. J., Lord, D. G., Donnier-Valentin, G. & Cugat, O. Magnetic Anisotropy and the shape memory phase transition in $\text{Ni}_{52}\text{Mn}_{26}\text{Ga}_{22}$. *J. Magn. Magn. Mater.* **272 - 276**, 2108 - 2110 (2004).

- Mog03 Mogilynyy, G., Glavatskyy, I., Glavatska, N., Söderberg, O., Ge, Y. & Lindroos, V. K. Crystal structure and twinning in martensite of NiMnGa magnetic shape memory alloy. *Scripta Mater.* **48**, 1427 - 1432 (2003).
- Mor96 Morito, S. & Otsuka, K. Electron Microscopy of new martensites with long period stacking order structures in $\text{Ni}_{50}\text{Al}_x\text{Mn}_{50-x}$ alloys 1. Structures and morphologies. *Mater. Sci. Eng. A* **208**, 47 - 55 (1996).
- Mul02 Müllner, P., Chernenko, V. A., Wollgarten, M. & Kosterz, G. Large cyclic deformation of a Ni-Mn-Ga shape memory alloy induced by magnetic fields. *J. Appl. Phys.* **92/11**, 6708 - 6713 (2002).
- Mul03a Müllner, P., Chernenko, V. A. & Kosterz, G. A microscopic approach to the magnetic-field-induced deformation of martensite (magnetoplasticity) *J. Magn. Magn. Mater.* **267**, 325 – 334 (2003).
- Mul03b Müllner, P., Chernenko, V. A. & Kosterz, G. Stress-induced twin rearrangement resulting in change of magnetization in a Ni–Mn–Ga ferromagnetic martensite. *Scripta Mater.* **49**, 129 – 133 (2003).
- Mul04 Müllner, P., Chernenko, V. A. & Kosterz, G. Large magnetic-field-induced deformation and magneto-mechanical fatigue of ferromagnetic Ni–Mn–Ga martensites. *Mater. Sci. Eng. A* **387 – 389**, 965 – 968 (2004).
- Mur00 Murray, S. J., Marioni, M., Allen, S. M., O'Handley, R. C. & Lograsso, T. A. 6% magnetic-field-induced strain by twin-boundary motion in ferromagnetic Ni–Mn–Ga. *Appl. Phys. Lett.* **77/ 6**, 886 - 888 (2000).
- Nem06 Nemat- Nasser, S. & Guo, W. G. Superelastic and cyclic response of NiTi SMA at various strain rates and temperatures. *Mech. Mater.* **38**, 463 - 466 (2006).
- Nod90 Noda, Y., Shapiro, S. M., Shirane, G., Yamada, Y. & Tanner, L. E. Martensitic transformation of a Ni-Al alloy 1. Experimental results and approximate structure of the seven-layered phase. *Phys. Rev. B* **42/16**, 10397 - 10404 (1990).
- Ove99 Overholser, R. W., Wuttig, M. & Neumann, D. A. Chemical ordering in Ni-Mn-Ga Heusler alloys *Scripta Mater.* **40/10**, 1095 - 1102 (1999).
- Pic04 Picornell, C., Pons, J., & Cesari, E. Stress–temperature relationship in Cu–Al–Ni single crystals in compression mode. *Mater. Sci. Eng. A* **378**, 222 – 226 (2004).
- Pon00 Pons, J., Chernenko, V. A., Santamater, R. & Cesari E. Crystal Structure of martensitic phases in Ni-Mn-Ga shape memory alloys. *Acta Mater.* **48**, 3027 - 3038 (2000).
- Pon03a Pond, R. C., Celotto, S. & Hirth, J. P. A comparison of the phenomenological theory of martensitic transformations with a model based on interfacial defects, *Acta Mater* **51**, 5385 – 5398 (2003).

- Pon03b Pond, R. C. & Celotto, S. Special interfaces: military transformations, *Int. Mater. Rev.* **48/4**, 225 - 245 (2003).
- Pon03c Pons, J., Santamarta, R., Chernenko, V. A. & Cesari, E. HREM study of different martensitic phases in Ni-Mn-Ga alloys. *Mater. Chem. Phys.* **81**, 457 - 459 (2003).
- Pon05 Pons, J., Santamarta, R. Chernenko, V. A. & Cesari, E. Long-period Martensitic structures of Ni-Mn-Ga alloys studied by high-resolution transmission electron microscopy. *J. Appl. Phys.* **97**, 083516 (2005).
- Ric03 Richard, M. Structural Characterization of Ni-Mn-Ga FSMA's. *MURI programme review* (2003).
- Rie00 Riehle, M. & Simmchen, E. (Hrsg.) Grundlagen der Werkstofftechnik. *Wiley – VCH*, 2. Auflage, (2000).
- Rig07 Righi, L., Albertini, F., Pareti, L., Paoluzi, A. & Calestani, G. Commensurate and incommensurate “5M” modulated crystal structures in Ni–Mn–Ga martensitic phases. *Acta Mater* **55**, 5237–5245 (2007).
- Sch01 Schaper, M. K. Werkstoffprüfung. *Vorlesung TU Dresden* (2001)
- Seg05 Segui, C. et al. Low temperature-induced intermartensitic phase Transformations in Ni–Mn–Ga single crystal. *Acta Mater.* **53**, 111 - 120 (2005).
- Soz01 Sozinov, A., Likhachev, A. A., & Ullakko K. Magnetic and Magnetomechanical Properties of Ni-Mn-Ga Alloys with easy axis and easy plane of magnetization. *Proc. SPIE* **4333**, 189 - 195 (2001).
- Soz02 Sozinov, A., Likhachev, A. A., Lanska, N. & Ullakko K. Giant magnetic-field-induced strain in NiMnGa seven-layered martensitic phase. *Appl. Phys. Lett.* **80/10**, 1746 - 1748 (2002).
- Suo04 Suorsa, I., Tellinen, J. Ullakko, K. & Pagounis, E. Voltage generation induced by mechanical straining in magnetic shape memory materials. *J. Appl. Phys.* **95/12**, 8054 - 8058 (2004).
- Tur05 Turteltaub, S. & Suiker, A. S. J. Transformation-induced plasticity in ferrous alloys, *J. Mech. Phys. Sol.* **53**, 1747 – 1788 (2005).
- Ull96 Ullakko, K., Huang, J. K., Kantner, C., O'Handley, R. C. & Kokorin, V. V. Large magnetic-field-induced strains in Ni₂MnGa single crystals. *Appl. Phys. Lett.* **69 (13)**, 1966 - 1968 (1996).
- Ull00 Ullakko, K., Sozinov, A. & Yakovenko, P. Large Magnetic-Field-Induced Strains in Ni-Mn-Ga Alloys due to Redistribution of Martensite Variants. *arXiv: cond-mat 0004211v1* (2000).

- Ull01 Ullakko, K., Ezer, Y., Sozinov, A., Kimmel, G., Yakovenko, P. & Lindroos, V. K. Magnetic-field-induced strains in polycrystalline Ni-Mn-Ga at room temperature. *Scripta mater.* **44**, 475 - 478 (2001).
- Vas03 Vasil'ev, A. N., Buchel'nikov, V. D., Takagi, T., Khovailo, V. V. & Estrin, E. I. Shape Memory Ferromagnets, *Physics-Uspekhi* **46 (6)**, 559 - 588 (2003).
- Was05 Wassermann, E. An Introduction to Ferromagnetic Shape Memory alloys. *Edgar-Lüscher-Seminar*, eingeladener Vortrag, Klosters (2006).
- Wir97 Wirth, S., Leithe-Jasper, A., Vasil'ev, A. N. & Coey, J. M. D. Structural and magnetic properties of Ni₂MnGa. *J. Magn. Magn. Mater.* **167**, L7 - L11 (1997).
- Wut00 Wuttig, M, Liu, L., Tsuchiya, K. & James, R. D. Occurrence of ferromagnetic shape memory alloys. *J. Appl. Phys.* **87/9**, 4707 – 4711 (2000).
- Zay03 Zayak, A. T., Entel, P., Enkovaara, J., Ayuela, A. & Nieminen, R. M. A First-Principles Investigation of Phonon Softenings and Lattice Instabilities in the Shape-Memory System Ni₂MnGa. *Phys. Rev. B* **68**, 132402 (2003).
- Zay04 Zayak, A. T. & Entel, P. Role of shuffles and atomic disorder in Ni-Mn-Ga. *Mater. Sci. Eng. A* **378**, 419 - 423 (2004).

Danksagung

Wie so vieles im Leben ist auch eine Dissertation nicht ohne Hilfe und tatkräftige Unterstützung möglich. Und dies ist umso bedeutsamer, da doch die Doktorarbeit als „eigenständiger Forschungsnachweis“ gelten soll. Doch wie eigenständig kann man arbeiten, wenn man doch immer fachkundige Kollegen und Freunde braucht, ja sogar Experimentiereinrichtungen, die selbst an einem Institut wie dem IFW schlicht nicht vorhanden sind, von der Unterstützung innerhalb des IFW ganz zu schweigen.

So gilt mein Dank zuerst den Gutachtern, die dieses Werk lasen und bewerteten. Es sind namentlich:

1. Gutachter: Prof. Dr. L. Schultz, IFW Dresden, Deutschland
2. Gutachter: Prof. Dr. M. Acet, Universität Duisburg – Essen, Deutschland
3. Gutachter: Prof. Dr. P. Müllner, Boise State University, Idaho, USA

Da jede weitere Reihenfolge nur falsch werden kann, werde ich die folgenden Personengruppen alphabetisch nach den ersten Buchstaben des Absatzes ordnen, das ist das einzige objektive Kriterium.

Almut Pöhl, die gute Seele der Abteilung, kann eigentlich alles, was ein Doktorand zur Probenpräparation auch können sollte oder müsste, nur schneller und besser. Ihr gilt mein Dank für technische Unterstützung jeder Art, insbesondere bei der metallographischen Probenpräparation.

Dann habe ich wie alle Menschen eine Mutter und einen Vater, die mir wie meine beiden Geschwister Jana und Jens halfen, die Arbeit zu vergessen, wenn eben das Erholen dran war. Dasselbe taten auch viele Freunde in den beiden Ju-Jutsu Vereinen, von denen ich namentlich Micha, Robert, Detlef, Marcus, Lydia, Sandra, Sarah, Kosta, Aimee, Frank, Steffi, Dietmar, Lia, Jochen, Eva, Lars, Jessi, Steffen, Danny und ohne Namen alle anderen erwähnen möchte.

Darius, der Physiker in unserer Abteilung, und Elias, der mit Franzi zuerst die Nanopartikelanlage betrieb, mussten schnell einsehen, dass ich ihnen nicht helfen konnte. Unsere Themen waren doch zu verschieden.

Die täglichen Strapazen des Alltags wurden von meinen Bürokollegen gemindert. Martin, der engste Mitarbeiter, der immer meine Artikel zitieren und auch diese Arbeit lesen muss und Ryan, unser Hongkong – Chinese, der mittlerweile Spezialist für Kerrmikroskopie an Ni-Mn-Ga Einkristallen ist, bildeten mit mir das eine Dreigestirn des Büros. Ryan natürlich erst, seit Bert weg ist. Die andere Hälfte des Büros dominierten Ute und Christine, die mit wechselnder Drittbesetzung (Björn, Anja, Franziska) Schokolade gegen Antworten und umgekehrt tauschten.

Dr. Jens Freudenberger und Hansjörg Klauß, die Verantwortlichen der Prüfmaschinen, haben immer, wenn es nötig war, noch ein freies Plätzchen für mich und meine Proben gefunden. Ihr persönliches Interesse an der Arbeit half, Zeiten und Maschinen für meine Sache zu gewinnen.

Dr. Stefan Roth, Antragsteller, Schirmherr, Betriebsrat und nicht zu vergessen ein erstklassiger Magnetiker hat alles getan, was in seiner Macht stand, um diese Arbeit besser zu machen und überhaupt fertig zu stellen. Ganz zu schweigen davon, dass es ohne ihn wenigstens das BMBF – Projekt am IFW niemals gegeben hätte. Danke Stefan!

Im letzten Monat verdoppelte sich die Anzahl der Menschen, die sich in unserer Abteilung mit magnetischen Formgedächtnismaterialien befassen. Franziska und Claudia begannen mit ihrer Diplomarbeit, respektive Dissertation. Und obwohl ich größtenteils ihre Fragen zu beantworten hatte, half mir das doch, einen Überblick über die bisherige Arbeit zu erlangen. Und sie haben auch meine Arbeit gelesen.

Lutz, mein Cousin Lutz, Dich hätte ich ja beinahe vergessen, aber zum Zeitpunkt dieses Schreibens hattest Du die zweifelhafte Ehre noch nicht, Punkt und Komma in dieser Arbeit auf Richtigkeit zu überprüfen, aber Du wirst es noch tun oder zum Zeitpunkt, da andere diese Arbeit lesen, schon getan haben, also gehörst

selbstverständlich auch Du in die Liste derer, denen mein Dank für die Erstellung dieser Arbeit gilt.

Micha und Anne, Anne und Micha, sie sind die beiden, die sich auf der administrativen und strukturell – zwillingshierarchischen Ebene so viel besser als ich auskannten, dass sie in einer Aufzählung wie dieser niemals fehlen dürfen.

Stellvertretend für alle externen Hilfen außerhalb des IFW seien die Kollegen am MIT erwähnt, wo ich die akustisch unterstützten Messungen durchführen konnte, Jari und Ae (Ratchatee Techapiesancharoenkij), die den Messplatz zusammenbauten, David Bono für technische Assistenz und Bob O'Handley, der mich da arbeiten ließ und mit helfenden Diskussionen zur Seite stand.

Texte zu formulieren und zu verfassen lernt man natürlich durch das Verfassen derselben und der Vortrag, sei er nun auswendig oder abgelesen, will natürlich auch geübt sein. Hier halfen mir der Poetry Slam und die offenen Bühnen Dresdens, namentlich vertreten durch Thomas Jurisch, Stefan Seyfarth, Michael Bitter, Steffen Haas und, Steffen Blaubach, deren Namen jetzt diese Seite füllen und ich deswegen schon daran denke, jemand wegzulassen, um Papier zu sparen, werden sie doch diese Arbeit höchstwahrscheinlich sowieso nicht lesen. Doch jetzt hat sich wieder etwas geändert und der vorhergehende Absatz hat sich nun auch auf diese Seite geschoben und ihr habt Glück, ihr bleibt hier alle stehen.

Erklärung

Erklärung gemäß §6 Punkt 5a) bis d) der Promotionsordnung der Fakultät Maschinenwesen der TU Dresden.

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Arbeit ohne unzulässige Hilfe Dritter und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe; die aus fremden Quellen direkt oder indirekt übernommenen Gedanken sind als solche kenntlich gemacht. Bei der Auswahl und Auswertung des Materials sowie bei der Herstellung des Manuskripts habe ich Unterstützung von folgenden Personen erhalten: Prof. Dr. L. Schultz und Dr. Stefan Roth. Weitere Personen waren an der geistigen Herstellung der vorliegenden Arbeit nicht beteiligt. Insbesondere habe ich nicht die Hilfe eines kommerziellen Promotionsberaters in Anspruch genommen. Dritte haben von mir keine geldwerten Leistungen für Arbeiten erhalten, die in Zusammenhang mit dem Inhalt der vorgelegten Dissertation stehen. Die Arbeit wurde bisher weder im Inland noch im Ausland in gleicher oder ähnlicher Form einer anderen Prüfungsbehörde vorgelegt und ist auch noch nicht veröffentlicht worden. Die Promotionsordnung der TU Dresden wird anerkannt.

.....

Uwe Gaitzsch

Diese Exemplare sind Kopien der Originalarbeit und enthalten daher keine Unterschrift
